

Hydrazide der Phosphorsäure
und der
Thiophosphorsäure

Karl Otto Knollmüller

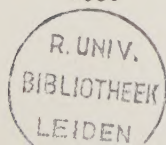
HYDRAZIDE DER PHOSPHORSÄURE UND DER

THIOPHOSPHORSÄURE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu
München

vorgelegt
von
Karl Otto Knollmüller
aus
Regensburg

1959



5349/60

Berichterstatter: 1. Professor Dr. R. Klement
2. Professor Dr. E. Wiberg .

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Feb. 1960

Meiner lieben Mutter gewidmet



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555221_0034

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Februar 1958 bis Juli 1959 im Institut für Anor-
ganische Chemie der Universität München un-
ter der Leitung von Herrn Professor Dr. R.
K l e m e n t ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor
Dr. R. K l e m e n t, möchte ich für seine mir
zu dieser Arbeit jederzeit gewährte Unterstüt-
zung und Anregungen herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
Einleitung und Problemstellung	1
A. Theoretischer Teil	2
I. Allgemeines über Phosphor(V)-Stickstoffverbindungen	2
1.) Amidophosphate	2
2.) Hydrazidophosphate	2
II. Monohydrazidophosphate	5
1.) Monohydrazidophosphorsäurediphenylester	5
2.) Phosphorsäurediphenylester-hydraziniumchlorid	7
3.) N, N'-Bis-Hydrazidophosphorsäurediphenylester	8
4.) Natrium-monophenyl-monohydrazidophosphat	8
5.) Monophenyl-monohydrazidophosphorsäure	10
6.) Kalium-monophenyl-monohydrazidophosphat	11
7.) Dinatriummonohydrazidophosphat	12
8.) Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester	14
9.) Dibenzoxy-phosphoryl-acetonhydrazon	15
10.) Natrium-monobenzyl-monohydrazidophosphat	15
11.) Monobenzyl-monohydrazidophosphorsäure	16
12.) Darstellung von Kalium- und Natriummonophenyl-monohydrazidophosphat aus der freien Säure	17
III. Monohydrazidomonothiophosphate	18
1.) Monohydrazido-monothiophosphorsäurediphenylester	18
2.) Diphenoxy-thiophosphoryl-acetonhydrazon	18
3.) Dinatrium-monohydrazidomonothiophosphat	19
IV. Dihydrazidophosphate	20
1.) Dihydrazidophosphorsäurephenylester	20
2.) Phenoxy-phosphoryl-di-acetonhydrazon	21
3.) Natriumdihydrazidophosphat	22
4.) Über das thermische Verhalten von wasserfreiem Natriumdihydrazidophosphat	23
V. Dihydrazidomonothiophosphate	24
1.) Dihydrazidomonothiophosphorsäurephenylester	24
2.) Phenoxy-thiophosphoryl-di-acetonhydrazon	24
3.) Natriumdihydrazidomonothiophosphat	25

	Seite
4.) Kaliumdihydrazidomonothiophosphat	26
VI. Trihydrazidophosphorverbindungen	26
1.) Phosphoryltrihydrazid	26
2.) Phosphoryl-tri-acetonhydrazon	30
3.) Versuche zur Darstellung von Thiophosphoryltri- hydrazid	30
VII. Natriummonoamidomonothiophosphat	31
VIII. Versuche über Hydroxylamidophosphate	32
IX. Zusammenfassung aller Hydrazidophosphate und Gegen- überstellung ihrer Eigenschaften mit den entsprechenden Amidophosphaten	32
1.) Darstellung	32
2.) Stabilität der P-N-Bindung und chromatographisches Verhalten	33
3.) Verhalten gegen Fällungsmittel	34
4.) Kristallisationsneigung der Alkalisalze	34
5.) Thermisches Verhalten	35
6.) Reaktionen an der Stickstoffgruppe	35
B. Experimenteller Teil	36
I. Monohydrazidophosphate	36
1.) Darstellung von Phosphorsäurediphenylester- hydraziniumchlorid	36
2.) Darstellung von N, N'-Bis-hydrazidophosphorsäure- diphenylester	36
3.) Darstellung von Natriummonophenyl-monohydrazido- phosphat	37
4.) Darstellung von Monophenyl-monohydrazido- phosphorsäure	37
a) Aus dem Salz	37
b) Aus dem Verseifungsansatz	38
5.) Darstellung von Kaliummonophenyl-mono- hydrazidophosphat	38
6.) Darstellung von Dinatriummonohydrazidophosphat- monohydrat	39

	Seite
7.) Darstellung von Monohydrazidophosphorsäure-dibenzylester	39
8.) Darstellung von Dibenzoxy-phosphoryl-acetonhydrazon	40
9.) Darstellung von Natriummonobenzyl-mono-hydrazidophosphat	41
a) Durch Verseifung von Monohydrazidophosphorsäure-dibenzylester	41
b) Durch Neutralisation der freien Säure Darstellung von Natrium- u. Kaliumsalz	41
10.) Darstellung von freier Monobenzylmonohydrazidophosphorsäure	42
a) Durch Hydrierung	42
b) Aus dem Natriumsalz	42
II. Monohydrazidomonothiophosphate	43
1.) Darstellung von Monohydrazido-monothiophosphorsäurediphenylester	43
2.) Darstellung von Diphenoxy-thiophosphoryl-acetonhydrazon	43
3.) Darstellung von Dinatrium-monohydrazidomonothiophosphat	44
III. Dihydrazidophosphate	45
1.) Darstellung von Dihydrazidophosphorsäurephenylester	45
2.) Darstellung von Phenoxy-phosphoryl-di-acetonhydrazon	45
3.) Darstellung von Natriumdihydrazidophosphat	46
4.) Die thermische Zersetzung von wasserfreiem Natriumdihydrazidophosphat	47
IV. Dihydrazidomonothiophosphate	48
1.) Darstellung von Dihydrazido-monothiophosphorsäurephenylester	48
2.) Darstellung von Phenoxy-thiophosphoryl-di-acetonhydrazon	48
3.) Darstellung von Natriumdihydrazidomonothiophosphat	49
4.) Darstellung von Kaliumdihydrazidomonothiophosphat	50

	Seite
V. Trihydrazidophosphorverbindungen	51
1.) Darstellung von Phosphoryltrihydrazid	51
2.) Darstellung von Phosphoryl-tri-acetonhydrazon	53
VI. Darstellung von Natrium-monoamidomonothiophosphat	54
VII. Analysenmethoden	55
1.) Phosphor	55
2.) Hydrazinstickstoff	55
3.) Schwefel	56
4.) Alkalimetalle	56
5.) Kohlenstoff	56
6.) Zur Papierelektrophorese	57
7.) Zur Papierchromatographie	57
C. Zusammenfassung	58
D. Literatur	62

EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Von der Phosphorsäure leiten sich stickstoffhaltige Verbindungen ab, von denen die Amide häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen sind. Die Chemie dieser Verbindungsklasse, um deren Aufklärung sich besonders Klement und Mitarbeiter ¹⁾ verdient gemacht haben, ist hinlänglich bekannt, so daß an dieser Stelle nicht auf Einzelheiten eingegangen werden muß. Die Reihe der Amidophosphate umfaßt Monoamidophosphate ²⁾ - Diamidophosphate ³⁾ - Phosphoryltriamid ⁴⁾. Analog leiten sich von der Monothiophosphorsäure folgende Amidoderivate ab: Monoamidomonothiophosphate, Diamidomonothiophosphate ⁵⁾ - Thiophosphoryltriamid ⁴⁾. Beim Beginn dieser Arbeit waren alle diese Verbindungen mit Ausnahme der Monoamidomonothiophosphate bekannt. Es wurde daher versucht, diese Stoffe darzustellen.

Die Hauptaufgabe der Arbeit bestand aber darin, eine analoge Reihe der Hydrazidophosphate und Hydrazidomonothiophosphate aufzufinden. Es waren bisher nur wenige Hydrazidophosphorsäurederivate beschrieben. Somit war zu untersuchen, ob das Hydrazin mit geeigneten Phosphorsäurederivaten monofunktionell oder bifunktionell reagiert. Im ersten Fall sind dann Hydrazidophosphorsäurederivate mit der Gruppierung $P-NH-NH_2$, also mit einem oder mehreren freien Hydrazidoresten zu erwarten, während man im zweiten Fall N, N' -Bis-Hydrazidophosphorsäurederivate mit der Struktur $P-NH-NH-P$ bekäme. Dann würden auch bei Verwendung geeigneter Ausgangsmaterialien hochpolymere Ketten oder Netzwerke entstehen.

Alle Amidophosphorsäurederivate kondensieren bei erhöhter Temperatur unter Austritt von Ammoniak und Bildung von Imidophosphorsäurederivaten. Da auch für den Monohydrazidophosphorsäurediphenylester eine Kondensation unter Austritt von Hydrazin beschrieben ist ⁶⁾, so war dieses nachzuprüfen und gegebenenfalls diese Reaktion auf neue Hydrazidophosphate anzuwenden.

Viele Untersuchungen und Ergebnisse über die eingangs erwähnten Amidophosphate wären ohne das moderne Hilfsmittel der Papierchromatographie und Papielektrophorese undenkbar gewesen. So ergibt es sich von selbst, diese Methoden auf die Brauchbarkeit in der Anwendung auf die Stoffklasse der Hydrazidophosphate zu untersuchen.

Endlich wurden auch Versuche zur Darstellung von Hydroxylamidophosphaten angestellt.

A. THEORETISCHER TEIL

I. Allgemeines über Phosphor(V)-Stickstoffverbindungen

1.) Amidophosphate

Zum besseren Verständnis vieler Reaktionen und Eigenschaften der Hydrazidophosphate soll an dieser Stelle kurz über die analoge Klasse der Amidophosphate berichtet werden.

Die Amidophosphate sind Derivate der Monophosphorsäure, deren OH-Gruppen nacheinander durch die NH_2 -Gruppe ersetzt sind. Präparativ geschieht dieser Ersatz durch Umsetzung entsprechender Halogenverbindungen mit Ammoniak. Monochlorphosphorsäurediphenylester liefert dabei Monoamidophosphorsäurediphenylester, durch dessen alkalische Verseifung man Monoamidophosphate erhält ²⁾. Entsprechend wird aus Dichlorphosphorsäurephenylester in zwei Stufen das Diamidophosphat und aus Phosphorylchlorid das Phosphoryltriamid dargestellt ^{4, 7)}.

Eine wichtige Reaktion der Monoamidophosphate ist deren Kondensation zu den Imidophosphaten, während aus Diamidophosphaten Amido-imido-Phosphate entstehen ¹⁾. Dieser Vorgang kann vereinfacht folgendermaßen formuliert werden:



Aus Phosphoryltriamid wird durch Chlorwasserstoff ein doppelt oder dreifach kondensiertes Molekül gebildet ⁸⁾. Der Stickstoff in den Amidophosphaten besitzt keine basischen Eigenschaften mehr. Gegen alkalische Reagentien ist die Amidogruppe weitgehend resistent. Im neutralen Medium und an feuchter Luft erfolgt nach einiger Zeit Hydrolyse. Sehr rasch wird die Amidogruppe in saurem Medium abgespalten.

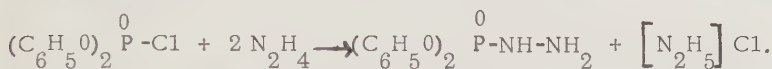
2.) Hydrazidophosphate

Die Hydrazidophosphate sind Derivate der Monophosphorsäure, deren OH-Gruppen durch die Hydrazidgruppe $-\text{NH}-\text{NH}_2$ ersetzt sind. So konnten in ähnlicher Weise, wie die Präparation der Amidophosphate erfolgt, Monohydrazidophosphat, Dihydrazidophosphat und Phosphoryltrihydrazid erhalten werden. Da die Darstellung der beiden ersten Stoffe über die Ester verläuft, so waren auch Estersalze der Monohydrazidophosphorsäure zugänglich. Ebenfalls durch Verseifen von

Estern der Hydrazidomonothiophosphorsäuren, die zum Teil neu hergestellt wurden, konnten die Monohydrazidomonothiophosphate und die Dihydrazidomonothiophosphate gewonnen werden.

Da die Chemie des Hydrazins hinlänglich bekannt ist, soll darauf nicht näher eingegangen werden. Durch die Arbeiten von Bock ⁹⁾ ist das wasserfreie Hydrazin im Laboratorium leicht zugänglich geworden.

Hier interessiert in erster Linie die Reaktion des Hydrazins mit Derivaten des fünfwertigen Phosphors. Hydrazin tritt bei milden Reaktionsbedingungen nur mit einem Stickstoffatom an den Phosphor. Dabei bilden sich Hydrazidophosphorsäurederivate. Die Reaktionsgleichung lautet z.B. für Monochlorphosphorsäurediphenylester:

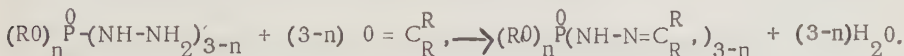


Eine weitere Umsetzung an der Hydrazidogruppe im Sinne folgender Gleichung:



wobei N, N'-Bis-Hydrazidophosphorsäurederivate gebildet werden, kann nur bei erhöhter Temperatur und auch nur bei Estern erreicht werden. Die Alkalihydrazidophosphate setzen sich mit Phosphorhalogenverbindungen nicht um, da die Löslichkeitsverhältnisse im inerten Medium dieses wohl nicht zulassen.

Somit liegt die Hydrazidogruppe in den Hydrazidophosphaten in der Form $-\text{NH}-\text{NH}_2$ vor. Deshalb geben Hydrazidophosphate (auch die Ester) alle Reaktionen des Hydrazins. So ist die Hydrazidogruppe in der Lage, mit organischen Carbonylverbindungen die entsprechenden Hydrazone zu liefern. Besonders bei den Estern wurde diese Reaktion zum Beweis für das Vorhandensein freier Hydrazidogruppen im Molekül herangezogen, ebenso beim Phosphoryltrihydrazid. Die Gleichung für diese Hydrasonbildung lautet:



Hierin ist $n=0$ bis 2.

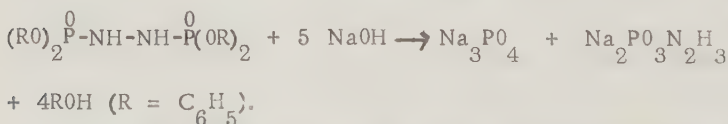
Als Carbonylverbindungen eignen sich alle Aldehyde und Ketone. Meist fand Aceton Verwendung. Die Umsetzung findet bei Alkalihydrazidophosphaten (R in obiger Gleichung = Alkalimetall) nicht statt. Diese sind in den Car-

bonylverbindungen unlöslich, deshalb tritt ein Umsatz höchstens an der Oberfläche ein.

Das am Phosphor gebundene Stickstoffatom zeigt keine basischen Eigenschaften mehr, während das endständige Stickstoffatom der Hydrazidogruppe noch schwach basisch ist. Das war bereits von Audrieth und Mitarbeitern¹⁰⁾ vermutet worden. Doch geben die Autoren keine präparative Methode zur Darstellung eines Hydrochlorids des Monohydrazidophosphorsäurediphenylesters an, um die Behauptung zu stützen, lediglich ein Nebenprodukt einer Reaktion wird als solches angesehen. In dieser Arbeit konnte nun gezeigt werden, daß diese Verbindung im protonenfreien Lösungsmittel sehr leicht das Hydrochlorid bildet. Wenn auch die Basizität des endständigen Stickstoffs nur gering ist, so ist ihr Vorhandensein durch Salzbildung gesichert.

Die Bindungsfestigkeit der P-N-Bindung der Hydrazidophosphate ist etwas geringer als die der entsprechenden Amidophosphate. In wässriger Lösung unterliegen jene leichter der hydrolytischen Spaltung als diese. Gegen Alkalilauge erweisen sich die Hydrazidophosphate in der Kälte als stabil, während beim Kochen alsbald eine Abspaltung von Hydrazin bemerkbar wird. Diese Erscheinung macht die Verseifung der Ester schwierig, und man ist gezwungen, diese in möglichst kurzer Zeit durchzuführen.

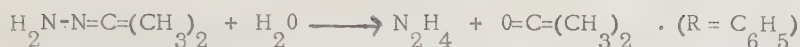
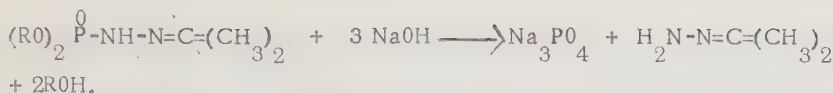
Stabiler gegen Alkalilaugen ist die Hydrazidogruppe bei den Hydrazidomonothiophosphaten. Hier treten bei der Esterverseifung keine Schwierigkeiten auf. Wesentlich weniger beständig gegen Alkalien sind die N, N'-Bis-Hydrazidophosphorsäurederivate und auch die Hydrazone. Bei beiden Verbindungsklassen ist das Ende der Hydrazidogruppe nicht frei. Bei jenen tritt eine Aufspaltung der P-N-Bindung ein, und man erhält bei der alkalischen Hydrolyse stets Monophosphat im Gemisch mit Hydrazidophosphat, wie folgendes Beispiel zeigt.



Zugleich findet in geringerem Maße noch die Hydrolyse des gebildeten Hydrazidophosphats statt:

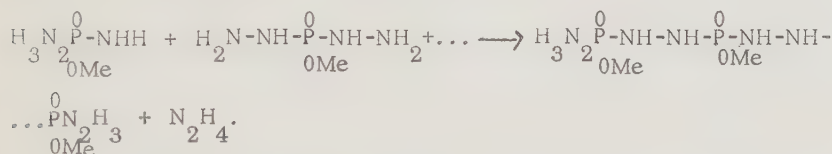


Die Hydrazone werden folgendermaßen hydrolytisch gespalten:



Säuren spalten in allen Hydrazidophosphaten, auch den Estern, die Hydrazidogruppen sehr leicht hydrolytisch ab. Deshalb war es unmöglich, die entsprechenden freien Hydrazidophosphorsäuren darzustellen. Lediglich die Phenyl-Monohydrazidophosphorsäure, die schon bekannt war, und die bisher unbekannte Benzyl-Monohydrazidophosphorsäure können isoliert werden. Dieses ist wohl deshalb möglich, weil beide sehr schwer in Wasser löslich sind, sofort ausfallen und sich der Hydrolyse entziehen.

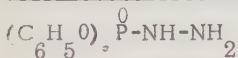
Thermisch verhalten sich wasserfreie Hydrazidophosphate ähnlich wie die von Clement und Biberacher ¹⁾ in dieser Weise untersuchten Amidophosphate. Hier wird Hydrazin abgespalten und im Falle des Dihydrazidophosphats erhält man Ketten, wie folgende Reaktionsgleichung zeigt:



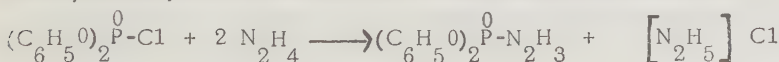
Die einzelnen Glieder sind papierchromatographisch schwer zu erfassen, da keine Vergleichssubstanzen vorliegen.

II. Monohydrazidophosphate

1.) Monohydrazidophosphorsäurediphenylester



Die Verbindung ist von Ephraim ⁶⁾ aus Monochlorphosphorsäurediphenylester und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung dargestellt worden:



Der Ester wird mit Wasser ausgefällt und so vom Hydraziniumchlorid getrennt. Im Laufe dieser Arbeit wurde beobachtet, daß beim Umkristallisieren, das man

besser und billiger aus Methanol statt aus Äthanol besorgt, wenig Phenyl-Monohydrazidophosphorsäure, die auf Seite 10 beschrieben wird, unlöslich zurückbleibt. Man findet diese Verbindung aber nicht, wenn man die Umkristallisation des Rohesters sofort nach dessen Herstellung vornimmt. Die Verbindung wird auch gebildet, wenn man reinen Monohydrazidophosphorsäurediphenylester nicht scharf trocknet und ihn in diesem Zustand einige Monate aufbewahrt. Damit scheidet eine Deutung aus, wonach das "Nebenprodukt" Phenyl-Monohydrazidophosphorsäure durch Verseifung einer Phenylgruppe bei der Darstellung des Esters entstanden sein soll. Da außerdem die Lösung durch Hydrazinhydrat alkalisch ist, würde sich die Säure darin unter Bildung des Hydraziniumsalzes lösen. Es kommt also ein anderer Entstehungsmechanismus in Betracht. Da ältere Präparate, die diese Verbindung enthalten, meist stark nach Phenol riechen, so muß man mit großer Wahrscheinlichkeit eine hydrolytische Abspaltung von Phenol aus dem Ester in Betracht ziehen und folgende Reaktion annehmen:



Aus 50 g Rohester bilden sich im Laufe von 2 Monaten etwa 200 mg dieser Säure. Ihre Eigenschaften werden auf Seite 10 beschrieben werden.

Der Monohydrazidophosphorsäurediphenylester wird in großen Kristallen erhalten, wenn man ihn aus Methanol umkristallisiert. Die Verbindung zeigt dann einen Schmelzpunkt von 116° C.

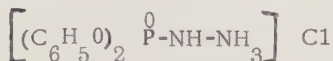
Die Gruppierung -NH-NH₂ wird durch Reaktion mit organischen Carbonylverbindungen bestätigt, wobei die Hydrazone gebildet werden.

Audrieth und Mitarbeiter¹⁰⁾ haben mehrere solche Aldehyd- und Ketohydrazone des Monohydrazidophosphorsäurediphenylesters dargestellt.

Bei dem Versuch, die Monohydrazidophosphate zu gewinnen, interessierte die Frage, wie sich diese Hydrazone bei der alkalischen Verseifung verhalten. Dabei war von der Überlegung ausgegangen worden, ob durch die Hydrazonbildung die Hydrazidgruppe vor der Hydrolyse geschützt werden kann.

Zu diesem Zweck wurde das Acetonhydrazon des Monohydrazidophosphorsäurediphenylesters mit Natronlauge verseift. Zwar wurden die Phenylgruppen abhydrolysiert, doch trat auch eine Spaltung der P-N-Bindung ein, und es wurde Monophosphat gefunden. (Reaktionsgleichung siehe Seite 5) Monohydrazidophosphate können also auf diese Weise nicht hergestellt werden.

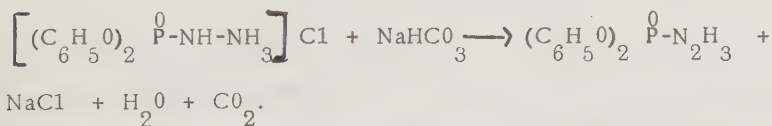
2.) Phosphorsäurediphenylester-hydraziniumchlorid



Der endständige Stickstoff der Hydrazidogruppe in den Hydrazidophosphaten besitzt noch schwach basische Eigenschaften und sollte zur Salzbildung befähigt sein. Da aber die Hydrazidophosphate in saurem wässrigem Medium leicht hydrolysieren und als Salze im inerten Lösungsmittel unlöslich sind, kommen sie für diese Umsetzung nicht in Frage. Daher wurde auf den Monohydrazidophosphorsäurediphenylester zurückgegriffen. Weil die Basizität des Hydrazidstickstoffs dieser Verbindung nur sehr gering ist, wurde der Versuch zur Darstellung des Chlorids in protonenfreiem Lösungsmittel vorgenommen.

Löst man Monohydrazidophosphorsäurediphenylester in absolutem Benzol und leitet in die Lösung einen trockenen Chlorwasserstoffstrom ein, so entsteht sofort ein Niederschlag von Phosphorsäurediphenylester-hydraziniumchlorid. Nach dem Waschen mit Benzol und Trocknen im Vakuum ist die Verbindung beständig. Sie war von Audrieth ¹⁰⁾ bei einer Umsetzung als Nebenprodukt angenommen worden, nähere Angaben fehlen aber. In der erhaltenen Verbindung liegt der Chloridwert etwas höher als der berechnete. Das ist wohl so zu erklären, daß durch Feuchtigkeitsspuren etwas Hydrazin als $\left[\text{N}_2\text{H}_6 \right] \text{Cl}_2$ abgespalten wird.

Für die reine Verbindung errechnen sich 11,80 % Cl. Gefunden wurde im Mittel 12,67 % Cl. Zur Analyse wurde die eingewogene Probe mit Natriumbikarbonatlösung übergossen. Dabei wird das Phosphorsäurediphenylester-hydraziniumchlorid in den Monohydrazidophosphorsäurediphenylester zurückverwandelt, während NaCl gebildet wird:



Der Monohydrazidophosphorsäurediphenylester fällt aus und wird abfiltriert. Im Filtrat kann das Chlorid dann nach Volhard titriert werden.

Der gebildete Monohydrazidophosphorsäurediphenylester wurde umkristallisiert und durch den Schmelzpunkt identifiziert. Sein Acetonhydrazon schmolz bei 142° C, wie dies Audrieth ¹⁰⁾ angibt.

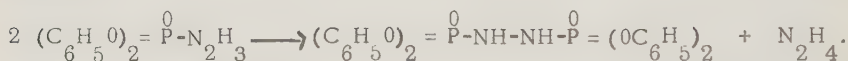
Somit ist die Existenz des Phosphorsäurediphenylester-hydraziniumchlorids gesichert und der Beweis für die basische Natur der Hydrazidogruppe erbracht.

Das Phosphorsäurediphenylester-hydraziniumchlorid ist eine weiße Substanz, die in trockenem Zustand beständig ist. Mit Wasser wird es sofort in HCl und $(C_6H_5O)_2P(=O) \cdot N_2H_4$ zerlegt, die Flüssigkeit reagiert stark sauer. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, oberhalb $151^\circ C$ beginnt Zersetzung unter Abspaltung von HCl und Dunkelfärbung.

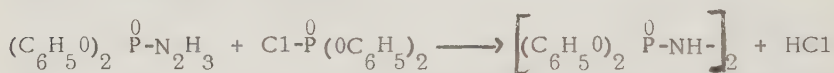
3.) N, N'-Bis-Hydrazidophosphorsäurediphenylester



Die Verbindung wurde zuerst von Ephraim ⁶⁾ aus Monohydrazidophosphorsäurediphenylester durch thermische Kondensation unter Abspaltung von Hydrazin erhalten:



Die Angaben von Ephraim konnten bestätigt werden. Audrieth und Mitarbeiter ¹⁰⁾ waren durch Umsatz von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester mit Monochlorphosphorsäurediphenylester:

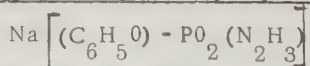


zu dieser Verbindung gelangt. Diese Methode wurde insofern abgewandelt, als der abgegebene Chlorwasserstoff durch Pyridin gebunden wurde. Dadurch werden die Ausbeuten besser, und das Produkt braucht nicht so oft umkristallisiert zu werden. Die Verbindung ist identisch mit einem nach Audrieth hergestellten Präparat. Der Schmelzpunkt beträgt $148^\circ C$.

Bei der alkalischen Verseifung dieser Verbindung wird die P-N-Bindung leicht gespalten (Gleichung siehe Seite 4). Ein "Hydrazido-diphosphat"

$Me_4 \left[\overset{O}{\underset{3}{P}} - NH - NH - \overset{O}{\underset{3}{P}} \right]$ kann nicht erhalten werden.

4.) Natrium-monophenyl-monohydrazidophosphat



Die Verbindung ist von Ephraim und Sackheim ⁶⁾ als partielles Verseifungsprodukt von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester beschrieben worden. Es konnte gezeigt werden, daß die Angaben von Ephraim nicht in allen Punkten

zutreffen. So beschreibt er das Salz als in Äthanol löslich, während es mit Äthanol gefällt werden kann. Es ist also anzunehmen, daß Ephraim das Estersalz nicht in Händen hatte.

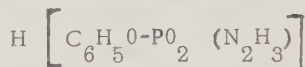
Natrium-monophenyl-monohydrazidophosphat wird erhalten, indem man Monohydrazidphosphorsäurediphenylester mit 30 %iger Natronlauge erwärmt. Es tritt eine heftige exotherme Reaktion ein, wobei nur eine Phenylgruppe abgespalten wird. Jetzt darf unter keinen Umständen weiter erwärmt werden, sonst schreitet die Verseifung fort, und es wird auch etwas Hydrazin abgespalten. Man kühlt sofort ab und fällt das Salz mit Äthanol aus. Genaue Angaben siehe Seite 37.

Natrium-monophenyl-monohydrazidophosphat ist farblos, in Wasser leicht löslich. In verdünnter Lösung gibt es mit Magnesiumionen und Ammoniak keinen Niederschlag. Auch tritt mit Uranylacetatlösung zunächst keine Fällung ein. Eine solche entsteht aber mit diesem Reagens nach einiger Zeit. Das Aussehen ist aber anders als das von Uranylphosphat. Diese Erscheinung ist so zu erklären, daß die Uranylionen die Hydrolyse der Verbindung fördern und das Uranylphenylphosphat als schwerlösliche Verbindung ausfällt. Solche Zersetzungen werden auch von anderen Schwermetallen, besonders von Blei, verursacht. Mit Tolidinsalzen entsteht sofort eine Fällung. Tolidin ist sozusagen ein "Universalreagens" auf Phosphate. Es bildet Salze mit allen bekannten Phosphorsäuren, mit alleiniger Ausnahme der Difluorphosphorsäure.

Natrium-monophenyl-monohydrazidophosphat ist nicht hygroskopisch. Ein Klebrigwerden an der Luft beobachtet man nur dann, wenn zu lange verseift worden ist und Dinatriummonohydrazidophosphat beigemischt ist. Erhitzt man das getrocknete Salz in der Flamme, so brennt es mit rußender Flamme. Für Natrium-monophenyl-monohydrazidophosphat wurde das Atomverhältnis $\text{Na} : \text{P} : \text{N} = 1,05 : 1 : 2,03$ gefunden.

Das Kalium-monophenyl-monohydrazidophosphat kann auf die hier geschilderte Weise nicht erhalten werden, weil es in Äthanol-Wasser-Gemisch leicht löslich ist und nicht gefällt werden kann. Seine Darstellung wird auf Seite 11 beschrieben.

5.) Monophenyl-monohydrazidophosphorsäure



Becke-Goehring und Sambeth ¹¹⁾ hatten diese Säure auf dem umständlichen und zeitraubenden Weg der katalytischen Hydrierung von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester erhalten. Die Angaben wurden nachgearbeitet und entsprachen den Tatsachen.

Es konnte nun ein einfacherer Weg gefunden werden, diese Substanz schnell darzustellen. Da die Verbindung in Wasser ziemlich schwer löslich ist und das Natriumsalz der Säure leicht zugänglich gemacht werden kann, bietet sich die Methode des Ansäuerns der Lösung dieses Salzes von selbst an. Fügt man zu einer konzentrierten Lösung von Natriummonophenyl-monohydrazidophosphat tropfenweise Essigsäure, so fällt die Monophenyl-monohydrazidophosphorsäure sofort aus. Sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Säure ist in allen Eigenschaften mit einem Präparat, das durch Hydrierung nach ¹¹⁾ dargestellt wird, identisch.

Das Darstellungsverfahren kann noch dadurch vereinfacht werden, daß man Monohydrazidophosphorsäurediphenylester mit Natron- oder Kalilauge bis zur ersten Stufe verseift, wie dies auf Seite 9 angegeben ist. Man fügt etwas Eisessig zu, um eine genügende Pufferwirkung zu haben, dann unter gutem Rühren Salzsäure, bis der pH-Wert 4 beträgt. Dann ist die Säure ausgefallen. Zur Verbesserung der Ausbeute kann man nach dem Ansäuern noch mit Äthanol versetzen.

Im ersten Fall erhält man die Säure in einer Ausbeute von über 90 %, bezogen auf das Salz. Beim zweiten vereinfachten Verfahren beträgt die Ausbeute 65 - 70 %, bezogen auf den angewendeten Ester. Analytisch wurde ein Atomverhältnis von

$$\text{P} : \text{N} = 1 : 1,99 \quad \text{statt}$$

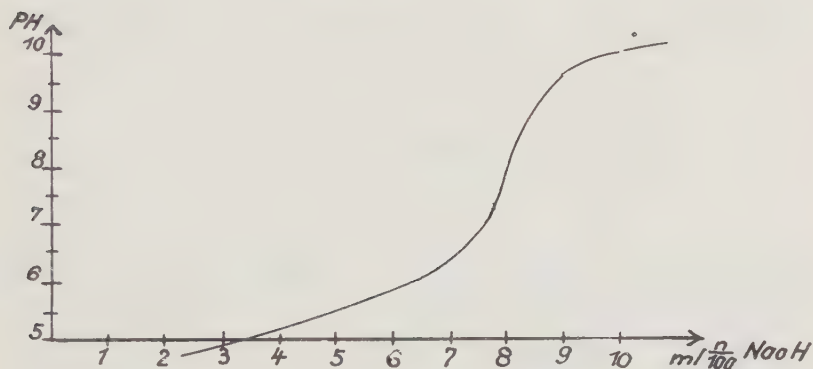
$$\text{P} : \text{N} = 1 : 2 \quad \text{gefunden. Wie auf Seite 6}$$

beschrieben ist, entsteht die Monophenyl-monohydrazidophosphorsäure direkt aus Monohydrazidophosphorsäurediphenylester und Wasser in sehr geringer Ausbeute. Die so erhaltene Verbindung war in allen Eigenschaften mit den hier hergestellten Präparaten identisch.

Monophenyl-monohydrazidophosphorsäure ist eine weiße Substanz, die in Wasser schwer löslich ist, die Lösung ist deutlich sauer. Mit Basen werden sofort die Salze gebildet, die mit Ausnahme der unbeständigen Schwermetallsalze in Wasser leicht löslich sind. Über 170° C zersetzt sich die Säure.

Um Aussagen über die Säurestärke machen zu können, wurde die Verbindung potentiometrisch titriert. Weil die Löslichkeit nur gering ist, wurde bei den Versuchen zwischen 15 und 20 mg Substanz in etwa 100 ml Wasser eingewogen und mit n/100 NaOH titriert. Der jeweilige pH Wert wurde mit einer Glaselektrode bestimmt.

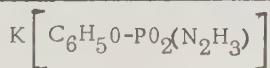
Bild 1



Titrationkurve von $\text{H} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{PO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2 \right]$ mit n/100 NaOH

Bild 1 zeigt eine Titrationkurve der Phenyl-monohydrazidophosphorsäure. Man sieht, daß der Äquivalenzpunkt etwa bei pH 8 liegt. Die Neigung der Kurve entspricht einer schwachen bis mittelstarken Säure. Der Rf-Werte ist auf Seite 34 angegeben.

6.) Kalium-monophenyl-monohydrazidophosphat



Wie bereits erwähnt worden ist, läßt sich das Kaliummonophenylmonohydrazidophosphat nicht aus einem Verseifungsansatz isolieren, weil es in Äthanol löslich

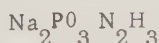
ist. Daher wurde es aus der freien Säure dargestellt. Man neutralisiert diese genau mit Kalilauge und dampft anschließend das Wasser im Vakuum bei 30° C ab. Den Salzzrückstand trocknet man im Vakuum über P_2O_5 . Die Methode dürfte für alle Alkalisalze anwendbar sein.

Analytisch wurde folgendes Atomverhältnis gefunden:

$$\begin{array}{rcll} K : P : N & = & 1,00 : 1 : 1,98 & \text{statt} \\ & & = 1 : 1 : 2 & \end{array}$$

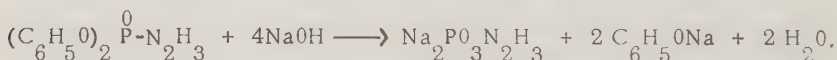
In seinen Eigenschaften ist das Kalium-monophenyl-monohydrazidophosphat der entsprechenden Natriumverbindung analog.

7.) Dinatriummonohydrazidophosphat



Monohydrazidophosphate sind zum ersten Mal von Ephraim und Sackheim ⁶⁾ beschrieben worden. Dabei soll es sich um Verbindungen handeln, die den entsprechenden Amidophosphaten besonders hinsichtlich der Löslichkeit weitgehend ähnlich sind. Es gibt ein saures Natriummonoamidophosphat $NaHPO_3NH_2$ und Ephraim beschreibt ein saures Natriummonohydrazidophosphat $NaHPO_3N_2H_3$, das wie jenes in Wasser schwer löslich sein soll. Um das nachzuprüfen, wurde sorgfältig nach den Angaben der Autoren verfahren, später, als diese nicht bestätigt werden konnten, Abwandlungen durchgeführt.

Monohydrazidophosphate können durch Verseifen von Monohydrazidophosphorsäurediphenylester in stark alkalischem Medium dargestellt werden:



Die erste Phenylgruppe wird rasch abgespalten, was zur Bildung der Monophenyl-monohydrazidophosphate führt (siehe Seite 9). Führt man die Verseifung weiter, so braucht man ungleich länger zur völligen Verseifung des Estersalzes, gleiche Alkalihydroxymengen vorausgesetzt. Die Abspaltung der ersten Phenylgruppe dauert nur einige Sekunden, während man zur Abspaltung der zweiten Phenylgruppe 4 - 7 Minuten kochen muß. In der stark alkalischen Lösung ist aber die Hydrazidogruppe nicht stabil gegen Hydrolyse, und beim längeren Kochen macht sich folgende Reaktion mehr oder weniger bemerkbar:



Wenn man nun die Verseifung nach den Angaben von Ephraim durchführt, findet man ein Gemisch von Hydrazidophosphat und Monophosphat. Da 2 Komponenten, davon eine hydrazinfrei, vorliegen, kann man analytisch durch das Atomverhältnis $P : N$ auf die Zusammensetzung der Mischung schließen. Bei der Arbeitsweise nach Ephraim besteht das isolierte Salzgemisch aus Hydrazidophosphat und Monophosphat im Verhältnis von etwa 2 : 1. Es wurde versucht, dieses Gemisch durch fraktionierte Fällung mit Äthanol, oder durch selektive Fällung einer Komponente mit Uranyl-, Blei-, Lithiumsalz und Tolidin zu trennen. Schwermetalle verursachen aber die Zersetzung des Hydrazidophosphats, während sich bei Lithium keine günstigen Trennerfolge einstellen. Daher wurde der Verseifungsreaktion erhöhte Aufmerksamkeit geschenkt. Wenn man die Hydrolyse nach der Abspaltung der ersten Phenylgruppe noch 1/2 Minute fortsetzt, so findet man noch kein Monophosphat, sondern es liegt ein Gemisch von Phenyl-monohydrazidophosphat und Hydrazidophosphat vor, das getrennt werden kann.

Da Kalium-monophenyl-monohydrazidophosphat in Äthanol löslich ist, wurde die Verseifung in der angegebenen Zeit mit Kalilauge durchgeföhrt. Dabei bildet sich dann ein Gemisch von $K[C_6H_5OPO_2(N_2H_3)]$ mit $K_2P_3O_3(N_2H_3)_3$, aus dem mit Äthanol nur letzteres ausgefällt werden kann. Beim Versetzen mit Äthanol schied sich ein Öl ab, das nicht zur Kristallisation zu bringen war und nach der Verhältnisanalyse aus Kaliummonohydrazidophosphat bestand. Das Atomverhältnis wurde zu $P : N = 1 : 2,02$ gefunden. Als das Öl mit NaOH versetzt und in ein Kältebad von $-12^{\circ}C$ eingestellt wurde, kristallisierte Natriummonohydrazidophosphat aus.

Die genaue Präparationsvorschrift findet man auf Seite 39. Eine Verhältnisanalyse des noch nicht entwässerten Salzes ergab ein Atomverhältnis von $P : N = 1 : 2,03$. Natriummonohydrazidophosphat ist farblos und in Wasser sehr leicht löslich. Die frisch bereitete Lösung gibt mit Tolidiniumchlorid eine Fällung, nicht dagegen mit Magnesiumionen in Gegenwart von Ammoniak. Beim Stehen in Wasser erfolgt Hydrolyse der Hydrazidogruppe. Diese Erscheinung erschwert die Chromatographie sehr, da keine scharfen Flecke auftreten. Beim Ansäuern wird die Verbindung rasch hydrolytisch gespalten, das von Ephraim angegebene saure Natriumsalz fällt nicht aus. Sehr wahrscheinlich hatte der Autor dabei die freie Monophenylmonohydrazidophosphorsäure in Händen.

Das Natriummonohydrazidophosphat konnte bis zur Stufe des Monohydrats entwässert werden. Das Atomverhältnis der Verbindung wurde zu:

P : N : Na = 1 : 2,00 : 2,01

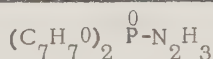
statt

1 : 2 : 2

gefunden.

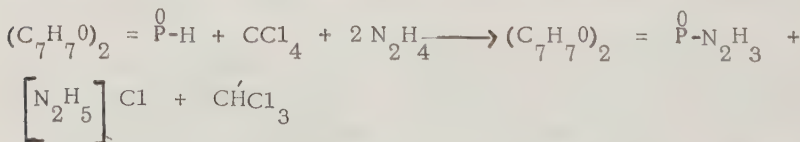
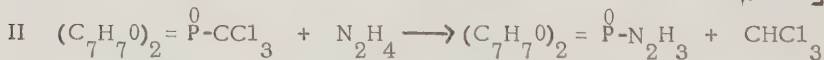
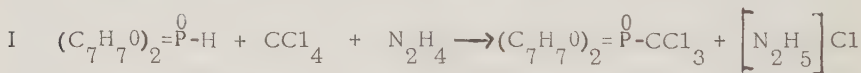
Ein von Ephraim beschriebenes kristallisiertes Kaliummonohydrazidphosphat konnte überhaupt nicht erhalten werden. Man bekommt Öle, die allerdings keine Beimengungen außer Wasser und einer Spur Kalilauge enthalten.

8.) Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester



Diese Verbindung wurde dargestellt, um ihr Verhalten bei der Hydrierung und der Verseifungsreaktion zu studieren und auf diesem Wege möglicherweise zu den Hydrazidophosphaten zu gelangen.

Zur Synthese wurde ein Verfahren von Atherton, Openshaw und Todd ¹³⁾ herangezogen. Für Hydrazin als Base war es nicht beschrieben, und es war nicht vor auszusehen, ob ein Stickstoffatom des Hydrazins an Phosphor gebunden würde oder beide unter Bildung von N, N'-Bis-Hydrazidophosphorsäuredibenzylester reagieren könnten. In Analogie zu Atherton und Mitarbeitern wurde Phosphorigsäuredibenzylester mit Hydrazin in Gegenwart von Kohlenstofftetrachlorid umgesetzt. Dabei treten folgende Reaktionen ein:

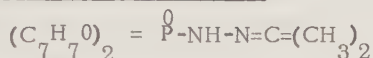


Das Kohlenstofftetrachlorid fungiert also unter Bildung des nicht isolierbaren Zwischenproduktes (Gleichung I) sozusagen als Chlorierungsmittel. Das Hydrazin spaltet das Zwischenprodukt auf unter Bildung von Chloroform, Hydraziniumchlorid und des Stickstoffderivats des fünfwertigen Phosphors (Gleichung II). Es handelt sich um eine Redoxreaktion.

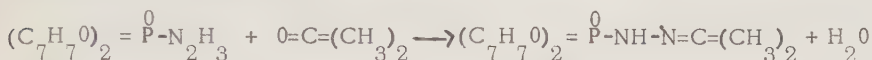
Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester ist fest und enthält oft Spuren von Phosphorigsäure-dibenzylester, deren Beseitigung auf Seite 40 angegeben ist. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung wurde zu 73° C bestimmt. Analytisch wurde ein Atomverhältnis von P : N = 1 : 2,07 statt 1 : 2 gefunden.

Die endständige freie Hydrazidogruppe wird durch die Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung angezeigt. Der sicherste Beweis für das Vorliegen der freien Hydrazidogruppe wird durch die Darstellung des Hydrazons erbracht.

9.) Dibenzoxy-phosphoryl-acetonhydrazon

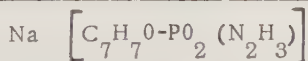


Läßt man Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester mit Aceton reagieren, so erhält man dieses Derivat:

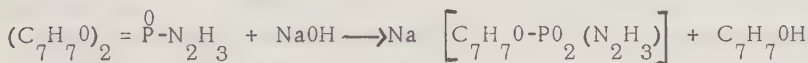


Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und wird durch Umkristallisation aus Äthanol rein erhalten. Sie zeigt dann einen Schmelzpunkt von 109° C. Das Atomverhältnis wurde zu P : N = 1 : 1,97 statt 1 : 2 bestimmt.

10.) Natriummonobenzyl-monohydrazidophosphat



Dieses Salz kann durch alkalische Verseifung von Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester in sehr geringer Ausbeute erhalten werden:

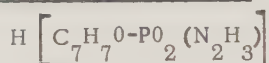


Die Verseifung des Benzylesters erfolgt wesentlich schwieriger als die der entsprechenden Phenylverbindung. Die zweite Benzylgruppe läßt sich ohne Zersetzung nicht entfernen. Bei Ansätzen von 2 - 3 g Ester werden nach der Verseifung durch Fällung mit Äthanol nur etwa 250 mg Natriumsalz erhalten. Die Verbindung fällt in glänzenden Blättchen aus und kann mit Äthanol von NaOH befreit werden. Die schlechte Ausbeute ist nicht zuletzt auf die größere Löslichkeit des Natriumsalzes in Äthanol/Wasser zurückzuführen. Aus größerer

Verdünnung kann überhaupt nichts mehr ausgefällt werden.

Dieses und andere Alkalisalze werden sehr gut durch Neutralisation der freien Monobenzyl-monohydrazidophosphorsäure mit den entsprechenden Alkaliaugen erhalten. Die freie Säure wird im nächsten Abschnitt behandelt.

11.) Monobenzyl-monohydrazidophosphorsäure



Es wurde erwartet, daß sich bei der katalytischen Hydrierung von Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester mittels Palladium-Tiekkohle-Kontakt die Benzylgruppen leicht katalytisch abhydrieren ließen und man so zur Monohydrazidophosphorsäure bzw. zu deren Salzen käme. Es hat sich aber ergeben, daß die Wasserstoffaufnahme gemäß folgender Gleichung:



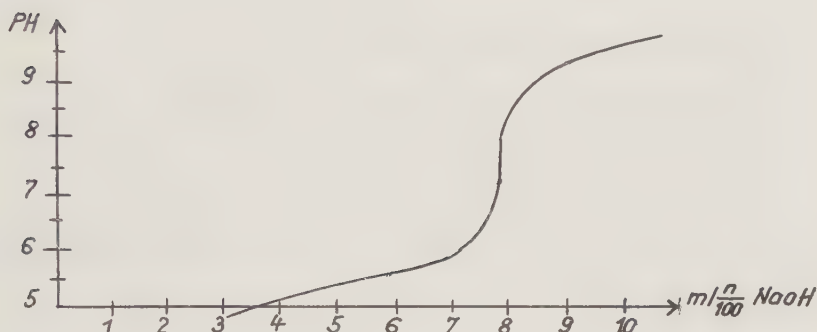
innerhalb von 7 Stunden nach der Abhydrierung von einer Benzylgruppe je Molekül zum Stillstand kommt. Die zweite Benzylgruppe kann durch Hydrierung nicht entfernt werden und zahlreiche Versuche, zum Teil in andern Lösungsmitteln oder aber der Versuch einer Weiterhydrierung in der Wasserphase führte zu keiner weiteren Wasserstoffaufnahme. Auch durch Verwendung von Platinoxid nach Adams ¹⁴⁾ konnte eine Weiterhydrierung nicht erzwungen werden.

Die ausgefallene Säure wird gereinigt, indem man sie in genügend Wasser löst, vom Katalysator abfiltriert und das Wasser sofort im Vakuum abdestilliert. Die Verbindung verhält sich hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens bei der katalytischen Hydrierung der Phenyl-monohydrazidophosphorsäure vollkommen analog. Lediglich bei der Isolierung aus Wasser ist die Ausbeute geringer als dies bei der Phenylverbindung der Fall ist, weil die Benzyl-monohydrazidophosphorsäure in Wasser löslicher ist. Für die Monobenzyl-monohydrazidophosphorsäure wurde analytisch folgendes Atomverhältnis gefunden: P : N : C = 1 : 1,95 : 6,90 statt 1 : 2 : 7.

Die Säure wurde auch potentiometrisch titriert, um einen Vergleich der Säurestärke mit der von $\text{H} \left[\text{C}_6\text{H}_6\text{OP}(\text{O})_2(\text{N}_2\text{H}_3) \right]$ zu erhalten. Eine solche Titrations-

kurve ist im Bild 2 gezeigt. Der Äquivalenzpunkt liegt etwa bei pH 7,5 und die Neigung der Kurve ist etwas steiler als bei der Phenyl-monohydrazidophosphorsäure. Also ist die Benzyl-monohydrazidophosphorsäure eine etwas stärkere Säure als die Phenylverbindung.

Bild 2



Titrationsskurve von $\text{H} \left[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{N}_2\text{H}_3) \right]$ mit $\frac{n}{100}$ NaOH.

Nachdem die Darstellung der Säure durch katalytische Hydrierung gelungen war und die Eigenschaften dieser Verbindung ähnlich denen der Phenyl-monohydrazidophosphorsäure gefunden wurden, konnte diese Verbindung auch auf die andere Weise, nämlich durch Ansäuern einer konzentrierten Lösung des Natriumsalzes (siehe Seite 15) dargestellt werden. Dabei fällt die Säure sofort aus. Da aber die Salze besser aus der freien Säure dargestellt werden, wie im nächsten Abschnitt berichtet wird, so hat diese Methode präparativ keinen großen Wert. Sie wurde nur angeführt, um die Analogie zur entsprechenden Phenylverbindung aufzuzeigen.

12.) Darstellung von Kalium- und Natriummonobenzyl-monohydrazidophosphat aus der freien Säure

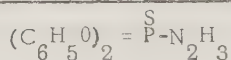
Dieses Verfahren gleicht vollkommen dem der Herstellung der Phenyl-monohydrazidophosphate aus der Säure.

Man neutralisiert die Säure sehr genau mit der entsprechenden Alkalilauge und destilliert das Wasser im Vakuum ab. Der Salzzrückstand wird vor der Analyse mehrere Tage bei 60° C im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Folgende Atomverhältnisse wurden gefunden:

$$\begin{array}{l} \text{Na} : \text{P} : \text{N} = 1,03 : 1 : 1,99 \\ \text{K} : \text{P} : \text{N} = 1,01 : 1 : 2,02 \end{array} \quad \text{statt Me:P:N} = 1:1:2.$$

III. Monohydrazidomonothiophosphate

1.) Monohydrazido-monothiophosphorsäurediphenylester



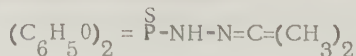
Die Verbindung kann leicht aus Monochlor-monothiophosphorsäurediphenylester ^{15 a-d)} und Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung erhalten werden. Die Umsetzungsgleichung lautet:



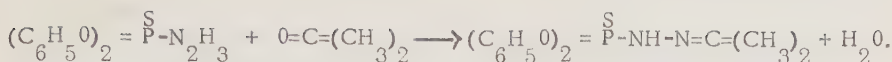
Nachdem man das Umsetzungsprodukt in Wasser eingegossen hat, wird das zuerst ölig ausfallende Produkt innerhalb von 12 Stunden kristallin. Den Ester kristallisiert man zur Reinigung aus Äthanol um und er zeigt dann einen Schmelzpunkt von 64° C. Analytisch wurde ein Atomverhältnis von P : S : N = 1 : 1,02 : 2,08 statt 1 : 1 : 2 gefunden.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und löslich in organischen Lösungsmitteln. Sie zeigt die Reaktion des Hydrazins, obwohl die Silberspiegelbildung durch entstehendes Silbersulfid gestört wird. Wohl aber beobachtet man in diesem Fall die Stickstoffentwicklung. Der sicherste Beweis für das Vorliegen einer einfachen Hydrazidogruppe wurde wieder durch die Reaktion mit Aceton erbracht.

2.) Diphenoxy-thiophosphoryl-acetonhydrazon

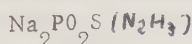


Kocht man Monohydrazido-monothiophosphorsäurediphenylester kurze Zeit mit Aceton, so bildet sich diese Verbindung:



Die Substanz wird mit Wasser ausgefüllt und kristallisiert bald. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol zeigt sie einen Schmelzpunkt von 79° C. Das Atomverhältnis wurde gefunden zu: P : S : N = 1 : 1,02 : 2,05 statt 1 : 1 : 2.

3.) Dinatrium-monohydrazidomonothiophosphat



Die Verbindung konnte durch Verseifen des Monohydrazidomonothiophosphorsäure-diphenylesters mit starker Natronlauge erhalten werden. Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß die Hydrazidogruppe am Monothiophosphatrest fester gebunden ist als am Phosphat und sich hier als weitgehend alkalistabil erweist. Dafür können hier die Phenylgruppen nicht einzeln durch Verseifung entfernt werden, und ein Phenyl-monohydrazidomonothiophosphat war nicht zu fassen.

Bei der Verseifung geht der Ester langsam in Lösung, dabei werden dann die Phenylgruppen gleichzeitig abgespalten.

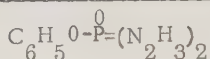
Das Salz der oben angegebenen Zusammensetzung kann mit Äthanol ausgefällt werden. Nach dem Umfällen (siehe Seite 44) ist die Verbindung rein, wenn auch zunächst stark wasserhaltig. Das Salz ist nur durch längeres Trocknen wasserfrei zu erhalten und ist hygroskopisch. Die Trocknung darf nur schonend durchgeführt werden. Erwärmt man ein noch kristallwasserhaltiges Präparat zu hoch, so bildet sich dabei Schwefelwasserstoff. Das Atomverhältnis wurde zu: P : N : S : Na = 1 : 2,08 : 1,01 : 2,03 statt 1 : 2 : 1 : 2 bestimmt. Die Verbindung erweist sich papierchromatographisch als einheitlich. Den Rf-Wert findet man auf Seite 33.

Ein entsprechendes Kaliumsalz analog durch Verseifung mit Kalilauge herzustellen, ist nicht gelungen. Es entsteht zwar als Öl, doch war dieses nicht zur Kristallisation zu bringen.

Monohydrazidomonothiophosphate geben mit Tolidin sofort eine Fällung. Auch mit Schwermetallen entstehen Fällungen, die aber nicht mehr die Zusammensetzung eines Hydrazidothiophosphats aufweisen. Die freie Säure ist nicht darstellbar, da saure Lösungen sofort Hydrazin und Schwefel hydrolytisch abspalten. Gegen Alkalilaugen sind Monohydrazido-monothiophosphate beständig.

IV. Dihydrazidophosphate

1.) Dihydrazidophosphorsäurephenylester



Die Verbindung wurde von Strecker und Heuser¹⁶⁾ erstmalig dargestellt, doch kann es sich dabei nicht um ein reines Produkt gehandelt haben, denn die Eigenschaften stimmen mit denen, die hier gefunden wurden, nicht überein. Vor allen Dingen erhielten sie keine Kristalle. Audrieth und Mitarbeiter¹⁰⁾ stellten die Verbindung erstmals kristallisiert her, doch waren die Ausbeuten nicht sehr groß. Während diese Arbeit durchgeführt wurde, beschrieben Becke-Goehring und Sambeth¹¹⁾ die Darstellung etwas größerer Mengen dieser Verbindung. Dabei gehen diese Autoren in der ersten Reaktionsstufe wie Audrieth vom Dichlorphosphorsäurephenylester und wasserfreiem Hydrazin aus, die sie in Äthersuspension reagieren lassen. Das gebildete Hydraziniumchlorid wird mit flüssigem Ammoniak ausgewaschen. Obwohl bei diesem Verfahren Verluste durch die Löslichkeit des Esters im flüssigen Ammoniak eintreten, so kann doch die Verbindung nach diesem Verfahren in größerer Reinheit erhalten werden, als es sonst möglich ist. In dieser Arbeit wurde die Darstellung dieser Verbindung durch Verwendung von hochprozentigem Hydrazinhydrat vereinfacht. Es wurde in eine alkoholische Lösung von 80 %igem Hydrazinhydrat unter Kühlung Dichlorphosphorsäurephenylester eingetropft. Dabei findet folgende Umsetzung statt:



Die genaue Darstellungsvorschrift findet man auf Seite 45. Hier soll nur bemerkt werden, daß man den Ester durch Umkristallisation aus einer bestimmten Menge Wasser von noch vorhandenem Hydraziniumchlorid befreit. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol erhält man die Verbindung vom Schmelzpunkt 103 - 104° C, wie auch Audrieth angibt. Sambeth und Becke-Goehring finden nach sechsmaligem Auswaschen mit flüssigem Ammoniak einen Schmelzpunkt von 110° C.

Die Methode ist besonders durch das Umkristallisieren verlustreich. Man erhält das Rohprodukt vom Schmelzpunkt 95° C aus Wasser umkristallisiert in 48 %iger Ausbeute. Beim Umkristallisieren aus Alkohol wird ein Schmelzpunkt von 103° C erreicht, die Ausbeute sinkt dabei allerdings auf etwa 23 % der Theorie, bezogen auf den eingesetzten Dichlorphosphorsäurephenylester, da die Verbindung

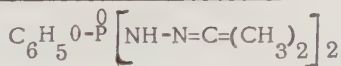
nur schwer wieder auskristallisiert. Allerdings benötigt man bei diesem Verfahren keine Spezialapparatur und kein wasserfreies Hydrazin, so daß diese Methode durchaus brauchbar ist, wenn keine übertriebenen Reinheitsforderungen gestellt werden.

Zur Prüfung der Verbindung wurde das von Audrieth¹⁰⁾ beschriebene Benzaldehydderivat herangezogen, dessen Schmelzpunkt zu 173,5° C gefunden wurde (174° C nach Audrieth). Dihydrazidophosphorsäurephenylester ist in Wasser und Alkoholen leicht, in Benzol schwerer und in Äther nur sehr wenig löslich. Wenn die gereinigte Verbindung nicht sorgfältig getrocknet ist, wird durch das Wasser Phenol abhydrolysiert:

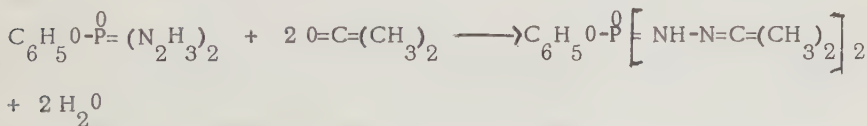


Eine ähnliche Erscheinung wurde auch beim Monohydrazidophosphorsäurediphenylester gefunden (siehe Seite 6). Die Reaktion ist hier viel stärker, bereits nach 2 Wochen kann man etwa 10 % Nebenprodukte finden, wenn man wieder umkristallisiert. Allerdings kann man die dabei auftretende freie Dihydrazidophosphorsäure, wie oben formuliert, nicht fassen, da diese nicht beständig ist und sich in noch undurchsichtiger Weise zersetzt. Man findet klebrige, in Äthanol und Methanol unlösliche Schmierer. Um zu beweisen, daß beide Hydrazidogruppen als solche vorliegen, wurde die Bildung des im nächsten Abschnitt beschriebenen Acetonhydrazons herangezogen.

2.) Phenoxy-phosphoryl-di-acetonhydrazon

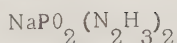


Diese noch nicht beschriebene Verbindung erhält man, indem man Dihydrazidophosphorsäurephenylester mit überschüssigem Aceton kocht, vom Ungelösten abfiltriert und dann das Aceton einengt:

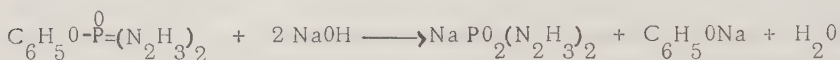


Die Verbindung zeigt nach dem Umkristallisieren aus Äthanol einen Schmelzpunkt von 156,5° C. Das Atomverhältnis beträgt in einem Präparat P : N = 1 : 4,07 statt 1 : 4.

3.) Natriumdihydrazidophosphat



Die bisher unbekannte Verbindung konnte einfach durch Verseifung von Dihydrazidophosphorsäurephenylester mit starker Natronlauge erhalten werden:



Man erwärmt das Ester/Laugegemisch, bis unter Aufsieden die Verseifung der Phenylgruppe stattfindet. Dann kühlt man augenblicklich ab, damit nicht die Hydrazidgruppen hydrolytisch abgespalten werden. Mit Äthanol wird anschließend das Natriumdihydrazidophosphat ausgefällt. Einzelheiten siehe Seite 46.

So dargestellt ist die Verbindung zunächst kristallwasserhaltig. Trocknet man einige Tage über CaCl_2 und dann eine Woche im Vakuumexsiccator über P_2O_5 , so entspricht ihre Zusammensetzung etwa dem Monohydrat. Wenn man dieses Produkt in der Trockenpistole im Hochvakuum 3 Tage bei 60°C , dann 2 Tage bei 100°C über P_2O_5 aufbewahrt, so erhält man die wasserfreie Verbindung. Analytisch wurde ein Atomverhältnis von $\text{P} : \text{N} : \text{Na} = 1 : 3,90 : 1,12$ statt $1 : 4 : 1$ gefunden.

Natriumdihydrazidophosphat kann nicht analysenrein erhalten werden, da durch die Verseifungsreaktion immer Hydrazin abhydrolysiert wird und infolgedessen etwas Monohydrazidophosphat anwesend ist. Dies geht aus den Analysenergebnissen hervor (siehe Seite 46). Dagegen ist kein Monophosphat vorhanden. Leider kann man diese Befunde chromatographisch nicht mit Sicherheit prüfen. Bei der langen Laufzeit von mindestens 10 Stunden wird immer Hydrazin hydrolytisch abgespalten, so daß während des Laufs Gemische auftreten. Man erhält dann unscharfe Flecke mit Streifen.

Natriumdihydrazidophosphat gibt mit Magnesiumionen in Gegenwart von Amino- niak keine Fällung. Mit Silbernitrat liefert das Salz einen anfangs rein weißen Niederschlag von Silberdihydrazidophosphat, aber nach einigen Sekunden färbt er sich schwarz, wobei meist ein prächtiger Silberspiegel gebildet wird. Dihydrazidophosphate geben mit Benzidin- und Tolidinsalzen Niederschläge. Auch Schwermetalle wie Blei liefern weiße Fällungen, doch zeigen diese nach der Isolierung nicht mehr die Zusammensetzung eines Dihydrazidophosphats, sondern sie stellen Gemische dar, die auch Monophosphat enthalten. Schwermetalle begünstigen also auch hier die Zersetzung. Besonders leicht spalten Säuren die Hydrazidgruppen hydrolytisch ab, und es ist nicht möglich, die freie Di-

hydrazidophosphorsäure zu isolieren.

Das wasserfreie Natriumdihydrazidophosphat ist hygroskopisch. Kaliumdihydrazidophosphat konnte nicht dargestellt werden. Beim Verseifen des Esters mit Kalilauge wurden nur Öle gefällt, die nicht zur Kristallisation zu bringen sind.

4.) Über das thermische Verhalten von wasserfreiem Natriumdihydrazidophosphat

Erhitzt man wasserfreies Natriumdihydrazidophosphat im Hochvakuum auf über 160°C , so wird Hydrazin abgespalten, und es entstehen kondensierte Produkte. Dieser Vorgang kann schematisch durch die auf Seite 5 angeführte Reaktionsgleichung dargestellt werden.

Je höher die Temperatur steigt, desto höher kondensierte Produkte erhält man. Diese werden immer schwerer in Wasser löslich, zuletzt unlöslich. Bei Temperaturen bis etwa um 180°C erhält man ein Gemisch hydrazinärmerer Verbindungen, die in Wasser noch löslich sind. Papierchromatographisch kann leider keine eindeutige Aussage über die Zahl der einzelnen Komponenten und den Kondensationsgrad gemacht werden, wie dies im Falle der Diamidophosphatkondensation möglich ist. Die einzelnen Komponenten wandern hier so, daß sie sich zum Teil überlappen und nur Streifen auftreten. Zudem ist die Wanderungsweite bei den gebräuchlichen Lösungsmitteln zu gering. In jedem Fall entsteht aber viel Polymeres, das am Startpunkt sitzen bleibt. Da auch keine Vergleichssubstanzen vorhanden sind, ist nicht anzugeben, bei welchem Kondensationsgrad keine Wanderung mehr beobachtet wird.

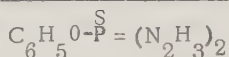
Es interessiert nun, wieviel Hydrazin bei einem solchen Versuch abgespalten wird. Dazu wurde dieses in einer Falle aufgefangen und maßanalytisch bestimmt. Apparatur sowie nähere Einzelheiten siehe Seite 47 u. 48.

Es wurde folgendes gefunden: Ein sorgfältig getrocknetes Natriumdihydrazidophosphat mit einem Hydrazinstickstoffgehalt von 35,89 % N gibt in 2 Stunden bei 200°C 12,21 % N = 1,35 Mol pro 1 Na-Salz oder 0,67 Mol N_2H_4 pro 1 Na-Salz als Hydrazin ab. Der noch wasserlösliche Rückstand enthielt 23,91 % Hydrazinstickstoff. Selbstverständlich ändern sich die Werte bei anderen Temperaturen oder Erhitzungszeiten. Wenn auch die Einzelkomponenten der Reaktion nicht genau bekannt sind, so darf man wohl annehmen, daß diese Abspaltung von Hydrazin der "Schäumungsreaktion" der Amidophosphate ¹⁾ entspricht. Auch im Aussehen unterscheiden sich die beiden "Schäumungsprodukte" nur we-

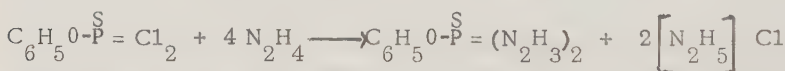
nig. Beide quellen auf und bilden eine schaumartige Masse. Beim Amido-phosphat ist infolge der größeren Flüchtigkeit des Ammoniaks die Aufblähung etwas stärker ausgeprägt als hier.

V. Dihydrizidomonothiophosphate

1.) Dihydrizidomonothiophosphorsäurephenylester

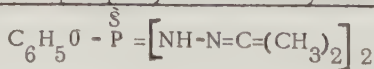


Diese Verbindung wurde von Strecker und Heuser¹⁶⁾ durch Vermischen von Dichlormonothiophosphorsäurediphenylester^{15a)} mit Hydrazinhydrat dargestellt. Dabei bildet sich die Verbindung unter großer Wärmetönung nach folgender Gleichung:

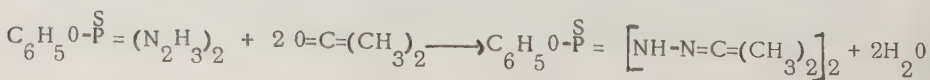


Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol wird sie rein erhalten. Bei dieser Art der Darstellung treten aber Nebenreaktionen auf, welche die Ausbeute herabsetzen. Man beobachtet beispielsweise Geruch nach Phosphin und Schwefelwasserstoff. Deshalb wurde das Darstellungsverfahren so abgeändert, daß man unter guter Kühlung Dichlormonothiophosphorsäurephenylester in Hydrazinhydrat eintropft und dann den gewünschten Ester durch Eingießen des Ansatzes in Wasser ausfällt. Genaue Angaben siehe Seite 48. Die reine Verbindung zeigt einen Schmelzpunkt von 96° C, wie dies auch Strecker und Heuser angeben. Umsetzungen waren von den genannten Autoren nicht beschrieben. Deshalb wurde, um das Vorliegen von zwei Hydrizidgruppen im Molekül zu beweisen, das entsprechende Acetonhydrizon dargestellt.

2.) Phenoxy-thiophosphoryl-di-acetonhydrizon



Dieses Derivat wurde durch Erwärmen von Dihydrizidomonothiophosphorsäurephenylester mit Aceton und Ausfällen des Reaktionsproduktes mit Wasser erhalten:

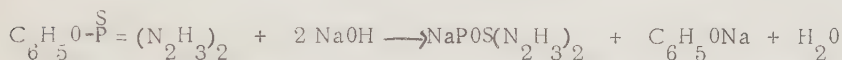


Es fällt zuerst ölig an, wird aber bald fest, wenn gut gekühlt wird (siehe Seite 48). Zur Reinigung kristallisiert man die Verbindung aus Äthanol um, sie schmilzt bei 121°C . Analytisch wurde das Atomverhältnis zu $\text{P} : \text{N} : \text{S} = 1 : 4,06 : 1,02$ statt $1 : 4 : 1$ gefunden.

3.) Natriumdihydrazidomonothiophosphat



Dieses bisher unbekannte Salz konnte durch Verseifung des Dihydrazidomonothiophosphorsäurephenylesters mit Natronlauge erhalten werden:



Nachdem die heftige Verseifungsreaktion zu Ende ist, fällt man das Salz wie üblich mit Äthanol aus. Beim Reiben und Kühlen kristallisiert das anfangs ölige Produkt bald. Man reinigt durch Umfällung (siehe Seite 49). Bei dieser Verbindung macht man wieder die Beobachtung, daß die Hydrazidogruppen an Thiophosphat fester gebunden sind als an Phosphat.

Das Natriumdihydrazidomonothiophosphat ist chromatographisch einheitlich und bildet einen scharfen Fleck ohne Verzögerungsschatten. Den R_f -Wert findet man auf Seite 33. Das Salz hält hartnäckig Kristallwasser fest. Trocknet man das wasserhaltige Salz bei erhöhter Temperatur, so beobachtet man Schwefelwasserstoff, also muß die Entwässerung unter schonenden Bedingungen vorgenommen werden. Für das wasserfreie Natriumdihydrazidomonothiophosphat wurde folgendes Atomverhältnis gefunden: $\text{Na} : \text{P} : \text{N} : \text{S} = 1,01 : 1 : 4,15 : 1,00$ statt $1 : 1 : 4 : 1$.

Es wurde auch ein Monohydrat des Natriumdihydrazidomonothiophosphats der Formel $\text{NaPOS}(\text{N}_2\text{H}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ dargestellt. Es entsteht, wenn man das ausgefällte Salz nicht intensiv trocknet (siehe Seite 49). Diese zersetzt sich bei längerem Aufbewahren. Ein eingeschmolzenes Präparat färbte sich im Laufe eines halben Jahres kräftig gelb, während die wasserfreie Verbindung farblos bleibt.

4.) Kaliumdihydrazidomonothiophosphat

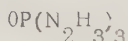


Die Dihydrazidomonothiophosphorsäure bildet als einzige Verbindung der Hydrazidophosphate ein einigermaßen gut kristallisierendes Kaliumsalz. Es kann durch Verseifung des Dihydrazidophosphorsäurephenylesters mit Kalilauge (Gleichung wie oben) und Fällung mit Äthanol erhalten werden. Beim Kühlen auf -12°C und Reiben kristallisiert das abgeschiedene Öl in etwa einer Stunde. Das Kaliumdihydrazidomonothiophosphat kristallisiert wasserfrei und verhält sich chromatographisch wie das Natriumsalz. Analytisch wurde folgendes Atomverhältnis gefunden: $\text{K} : \text{P} : \text{S} : \text{N} = 1,00 : 1 : 1,01 : 4,15$ statt $1 : 1 : 1 : 4$.

Dihydrazidomonothiophosphate geben mit Magnesiumionen in Gegenwart von Ammoniak keine Fällung. Eine solche entsteht wieder mit Tolidinsalzen. Schwermetalle geben Niederschläge, die aber Zersetzungsprodukte enthalten. Mit Silbernitrat entsteht sofort Silbersulfid, doch wird auch Silber ausgeschieden. Dabei beobachtet man Stickstoffentwicklung. Die freie Dihydrazidomonothiophosphorsäure ist nicht zu erhalten, weil bereits verdünnte Säuren eine hydrolytische Zersetzung bewirken. Gegen Alkalilauge sind Dihydrazidomonothiophosphate beständig.

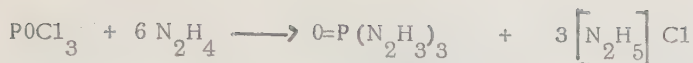
VI. Trihydrazidphosphorverbindungen

1.) Phosphoryltrihydrazid



Phosphoryltrihydrazid ist die analoge Hydrazinverbindung des von Klement und Koch ⁴⁾ erstmals dargestellten Phosphoryltriamids. Die Verbindung war bisher nicht beschrieben. Dies ist wohl dem Umstand zuzuschreiben, daß sie nur sehr schwer von mitentstandenen Hydraziniumchlorid abgetrennt werden kann. So versuchte Sambeth ^{11b)} die Darstellung dieser Substanz, sah aber das klebrige Umsetzungsprodukt als Gemisch von Hydraziniumchlorid und polymeren, vernetzten Hydrazido-phosphorverbindungen an und gab die Versuche auf.

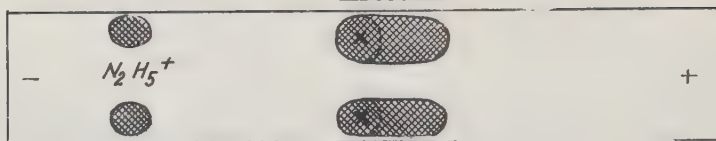
Phosphoryltrihydrazid entsteht aus Phosphorylchlorid und wasserfreiem Hydrazin bei -12°C nach folgender Gleichung:



Zweckmäßig wendet man das Hydrazin in Äthersuspension an, um die Reaktionswärme abzuführen und so Explosionen zu vermeiden. Handversuche mit kleinen Mengen hatten ergeben, daß bei Verwendung von wasserfreiem Hydrazin allein die im folgenden beschriebenen Eigenschaften des Reaktionsproduktes gleich bleiben. Dieses Umsetzungsprodukt, bestehend aus Phosphoryltrihydrazid, Hydraziniumchlorid und einer Spur überschüssigen Hydrazins bildet eine zähe, klebrige Masse, die beim Erwärmen auf 30° C zerfließt. Diese Eigenschaft erschwert die Abtrennung des Hydraziniumchlorids im wasserfreien Medium so, daß sie hier praktisch unmöglich ist. Insbesondere versagt die bei Phosphoryltriamid bewährte Methode der Zersetzung des Salzes mit Diäthylamin in Chloroform hier vollkommen. Es bilden sich in diesem Medium zwei Grenzflächen aus und auch durch längeres Rühren eines solchen Ansatzes gelangt nur wenig Chlorid in die Chloroformphase. Auch flüssiges Ammoniak ist als Trennungsmittel unbrauchbar, weil sich beide Komponenten in gleichem Maße auflösen.

Um überhaupt festzustellen, ob die Verbindung und in welchem Kondensationsgrad sie vorliegt, wurde vom Umsetzungsgemisch, das im Hochvakuum von anhaftendem überschüssigem Hydrazin befreit worden war, eine Verhältnisanalyse angefertigt. Dabei wurde ein Atomverhältnis von P : N = 1 : 11,52 statt 1 : 12 gefunden. Daraus war zu schließen, daß wirklich ein Gemisch von Phosphoryltrihydrazid mit Hydraziniumchlorid im geforderten Molverhältnis von 1 : 3 entstanden ist. Um die Elektroneutralität der Phosphorkomponente zu beweisen, wurde vom Gemisch ein Elektropherogramm aufgenommen. Bei der Elektrophorese zeigt sich, daß die Hauptmenge des Phosphors auf der Auftragsstelle sitzen bleibt, wie dies von einer elektroneutralen Verbindung auch gefordert wird. Von der Auftragsstelle wandert ein Streifen zur Anode. Das erklärt sich zwanglos damit, daß das Phosphoryltrihydrazid während der Elektrophorese, bei der zudem die Temperatur etwas ansteigt, hydrolytisch zersetzt wird. Dabei bildet sich in geringem Maße Hydraziniumdihydridophosphat, welches dann im elektrischen Feld wandert. Ferner findet man im Kathodenraum das Hydraziniumion, welches ebenfalls das Molybdat des Entwicklungsreagens zu Molybdänblau reduziert. Dieser Fleck verschwindet aber im Gegensatz zu phosphorhaltigen Flecken beim Räuchern des Streifens mit Ammoniak. In Bild 3 ist das Elektropherogramm des Gemisches gezeigt.

Bild 3



Elektropherogramm des Gemisches $0=P(N_2H_5)_3 / [N_2H_5] Cl$ bei pH = 7, Whatman Nr 1, 150 Volt, 1 Stunde Laufzeit. $x =$ Auftragsstelle

Die wässrige Lösung des Umsetzungsgemisches ergab mit Mg^{2+} - Ionen und Ammoniak erst nach zweitägigem Stehen eine Fällung. Es wurde daraus geschlossen, daß die Stabilität der Verbindung in Wasser immerhin groß genug ist, um eine Isolierung des Phosphoryltrihydrazids aus diesem Medium durchzuführen.

Ein Anionenaustauscher in der OH-Form darf Phosphoryltrihydrazid nicht binden, da dieses ein Nichtelektrolyt ist, während er das Hydraziniumchlorid in Hydrazinhydrat umwandelt. Läßt man also die wässrige Lösung des Umsetzungsgemisches über den Anionenaustauscher laufen, so sollte man im Durchlauf das gesamte Phosphoryltrihydrazid und Hydrazinhydrat finden, während das Chloridion gebunden wird. Außerdem würde der Austauscher bereits durch Hydrolyse gebildetes Dihydrazidophosphat aus der Lösung entfernen und so gleichzeitig als Reinigungsmittel wirken. Diese Überlegungen wurden vollauf bestätigt. Wenn man die wässrige Lösung anschließend schnell im Hochvakuum eindampft, kann man die gesuchte Verbindung dann mit Äthanol ausfällen. Beim Kühlen auf unter $-12^{\circ}C$ wird Phosphoryltrihydrazid nach einiger Zeit kristallin. Man erhält es in 75 %iger Ausbeute, bezogen auf $POCl_3$ (Einzelheiten siehe Seite 53).

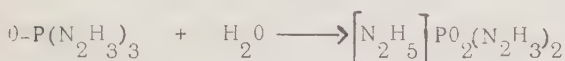
Eigenschaften des Phosphoryltrihydrazids

Bei der Darstellung fällt die Substanz zuerst ölig aus und kristallisiert nach einiger Zeit langsam, wenn gut gekühlt wird. Sie kann nicht analysenrein erhalten werden, da die Kristalle leicht zum Verkleben neigen, insbesondere dann, wenn man mit der Temperatur zu hoch kommt. Die Kristalle ziehen an der Luft schnell Feuchtigkeit an, wie die durchwegs niedrigeren Analysenzahlen zeigen (siehe Seite 53). Die nadeligen Kristalle, die sich in der Lösung bilden, sind am reinsten, während die Hauptanteile, die zuerst ölig ausgefallen und dann durchkristallisiert sind, nicht ganz so sauber sind. Die Atomverhältnisse wurden in allen Fällen befriedigend gefunden, der beste Wert beträgt dafür $P : N = 1 : 5,98$ statt $1 : 6$.

Außer Wasser wurde kein Lösungsmittel gefunden, in dem Phosphoryltrihydrazid löslich wäre. Gegenüber alkalischen Flüssigkeiten ist die Verbindung weitgehend stabil, wenn man nicht erhitzt. Neutrale Lösungen spalten nach einiger Zeit die Hydrazidogruppen hydrolytisch ab, Monophosphat ist dann nach etwa 2 Tagen nachzuweisen. Säuren zersetzen das Phosphoryltrihydrazid sehr schnell unter Bildung von Monophosphat:



Eine frisch bereitete Lösung von gut trocken und kühl gelagerten Phosphoryltrihydrazid leitet den Strom nur wenig, also liegt noch kaum Hydraziniumdihydrazidophosphat, gebildet nach folgender Gleichung:

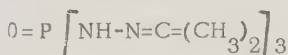


vor. Fügt man zu einer solchen Lösung Bleiacetat, so bleibt die Flüssigkeit klar, und nach etwa einer Stunde beginnt erst langsam die Ausfällung, in dem Maße, wie die Hydrolyse fortschreitet. Die Hydrolysegeschwindigkeit ist so aber nicht zu bestimmen, weil das Schwermetall diese Reaktion allgemein begünstigt. Eine mehrere Stunden alte wässrige Lösung von Phosphoryltrihydrazidophosphat liefert mit Bleiionen sofort eine Trübung oder Fällung. Ebenso kann die Fällung mit Blei sehr beschleunigt werden, wenn man die Lösung ganz schwach sauer macht. Während Silbernitratlösung mit Dihydrazidophosphaten, wie auf Seite 22 beschrieben, erst eine Fällung gibt, bevor metallisches Silber gebildet wird, entsteht hier keine Fällung. Die Lösung bleibt einen Augenblick klar und färbt sich dann infolge der Silberausscheidung rasch schwarz. Man beobachtet dabei eine Stickstoffentwicklung, meist entsteht auch ein prächtiger Spiegel. Mit einer verdünnten Lösung von Phosphoryltrihydrazid gibt eine Tolidiniumchloridlösung keine Fällung, wohl entsteht aber eine solche bei sehr großen Konzentrationen. Anscheinend begünstigt das Tolidiniumsalz die Hydrolyse, da das Löslichkeitsprodukt der Tolidiniumhydrazidophosphate klein ist. Der sicherste Beweis für das Vorliegen von drei Hydrazidogruppen im Molekül wurde wieder durch die Acetonhydrazonbildung erbracht. Diese Verbindung ist unten beschrieben.

Zuvor soll noch kurz auf das thermische Verhalten von Phosphoryltrihydrazid hingewiesen werden. Erhitzt man diese Verbindung auf über 60° C, so bläht sie sich stark auf und Hydrazin wird abgespalten. Dieser Vorgang erinnert an die "Schäumungsreaktion" des Natriumdihydrazidophosphats (siehe Seite 23).

Die entstehenden Produkte lösen sich aber, gleichgültig, wie hoch erhitzt worden ist, mit saurer Reaktion in Wasser auf. Chromatographisch kann Monophosphat und Diphosphat sicher nachgewiesen werden, einige weitere Flecken konnten nicht identifiziert werden. Weil das Ausgangsmaterial nicht absolut wasserfrei zu erhalten ist, so ist damit zu rechnen, daß sich bei der Hydrazinabspaltung aus Phosphoryltrihydrazid Sauerstoffbrücken ausbilden.

2.) Phosphoryl-tri-acetonhydrazon



Diese Verbindung entsteht aus Phosphoryltrihydrazid und Aceton unter Wärmeentwicklung:



Man kann die Verbindung aus Äthanol umkristallisieren, doch wurde gefunden, daß sie reiner anfällt, wenn man bei der Darstellung einen größeren Überschuß Aceton anwendet, von Verunreinigungen filtriert und die Lösung im Vakuum einengt. Dann fällt die Substanz rein aus. Dagegen kann man nicht wie sonst mit Wasser fällen, weil sie darin löslich ist. Die Lösung leitet den Strom nicht, die Verbindung ist, wie erwartet, ein Nichtelektrolyt und verhält sich elektrophoretisch und gegenüber einem Ionenaustauscher genau so, wie man das von einem Neutramolekül erwartet.

Analytisch wurde ein Atomverhältnis von $P : N : C = 1 : 6,00 : 9,01$ statt $1 : 6 : 9$ gefunden.

Eine kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Wasser ergibt für das Molekulargewicht die Werte 248 und 284 (berechnet 260).

Somit ist die Existenz des Phosphoryltrihydrazids durch die Eigenschaften und Zusammensetzung seines in größerer Reinheit darstellbaren Derivates gesichert.

3.) Versuche zur Darstellung von Thiophosphoryltrihydrazid



Nachdem die Darstellung des Phosphoryltrihydrazids geglückt war, wurde auch versucht, das Thiophosphoryltrihydrazid, welches das Hydrazidoanalogon zu dem von Klement und Koch⁴⁾ aufgefundenen Thiophosphoryltriamid

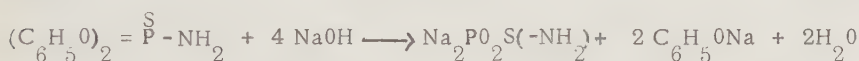
$\text{SP}(\text{NH}_2)_3$ wäre, darzustellen.

Alle diesbezüglichen Versuche scheiterten aber daran, daß PSCl_3 mit Hydrazin sofort unter Bildung gelber bis brauner Zersetzungsprodukte reagiert, die in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln unlöslich sind und mit Wasser langsam unter Freisetzung von Schwefelwasserstoff und Phosphin reagieren. Auch bei Anwendung von Hydrazinhydrat statt wasserfreiem Hydrazin traten die gleichen Zersetzungsprodukte auf.

VII. Natriummonoamidomonothiophosphat



Diese Verbindung war bisher unbekannt und fehlte in der Reihe der entsprechenden Amidothiophosphorsäuren. Daher wurde versucht, diese Verbindung darzustellen und die Lücke zu schließen. Dabei diente Monoamidomonothiophosphorsäure-diphenylester ^{15a)} als Ausgangsmaterial. Durch Verseifen dieser Verbindung mit Natronlauge wurde das Natriummonoamidomonothiophosphat erhalten:



Eine stufenweise Verseifung, wobei man ein Estersalz dieser Säure erhalten würde, ist nicht möglich. Das gebildete Salz wurde mit Äthanol gefällt und kristallisierte bald. Genaue Angaben zur Herstellung findet man auf Seite 54. Für die Verbindung wurde analytisch das Atomverhältnis $\text{P} : \text{N} : \text{S} : \text{Na} = 1 : 0,96 : 1,02 : 2,11$ statt $1 : 1 : 1 : 2$ ermittelt.

Natriummonoamidomonothiophosphat fällt bei der Darstellung wasserhaltig an, kann aber entwässert werden (siehe Seite 54). Papierchromatographisch ist die Verbindung einheitlich, der R_f -Wert findet sich auf Seite 33.

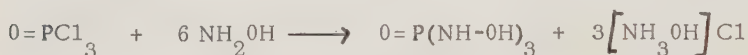
Ein Kaliumsalz, durch entsprechendes Verseifen mit Kalilauge hergestellt, fiel nur ölig an und war nicht zur Kristallisation zu bringen.

Neuerdings wurde von Behrens und Mitarbeitern ¹⁷⁾ die Darstellung von Ammoniummonoamidomonothiophosphat beschrieben. Diese erfolgte durch Ammonolyse von $\text{P}_4\text{O}_6\text{S}_4$.

VIII. Versuche über Hydroxylamidophosphate

Im Rahmen der Untersuchungen über Phosphor-Stickstoffverbindungen war von Interesse, wie sich Phosphorylchlorid gegenüber Hydroxylamin verhalten würde. Beim Zutropfen von Phosphorylchlorid zu einer Äthersuspension von Hydroxylamin trat eine Reaktion ein, wie es an der Wärmetönung zu beobachten war.

Wahrscheinlich findet primär auch folgende Umsetzung statt:



Das entstandene Reaktionsprodukt war fest, wurde an der Luft klebrig und bestand aus Hydroxylammoniumchlorid und dem Umsetzungsprodukt. Zwar konnte ersteres durch längeres Rühren mit Methanol entfernt werden, doch zeigte sich das erhaltene Phosphoryltrihydroxylamid als äußerst zersetzlich. Mit Wasser wurde eine Gasentwicklung beobachtet und die analytische Zusammensetzung entsprach nicht der geforderten.

Auch Monochlorphosphorsäurediphenylester reagiert mit Hydroxylamin, doch auch hier tritt eine Gasentwicklung (Stickstoff) und Zersetzung ein. Definierte Substanzen waren nicht zu erhalten.

IX. Zusammenfassung aller Hydrazidophosphate und Gegenüberstellung ihrer Eigenschaften mit den entsprechenden Amidophosphaten

Folgende Zusammenstellung soll noch einmal die Hydrazidophosphate mit den entsprechenden Amidophosphaten vergleichen.

1.) Darstellung

Die Darstellung beider Verbindungsklassen geschieht über die Phenylester, die nach fast gleichen Methoden hergestellt werden. Lediglich der Dihydrazidophosphorsäurephenylester bedarf eines anderen Präparationsverfahrens, da dieser in Wasser löslich ist. Zur Herstellung der Salze werden die entsprechenden Ester mit starken Alkalilauge n verseift und mit Äthanol ausgefällt. Phosphoryltri amid und Phosphoryltri hydrazid entstehen aus $POCl_3$ und der Base NH_3 bzw. N_2H_4 . Die Isolierung und Reinigung der beiden Stoffe wird nach verschiedenen Methoden vorgenommen, da die Eigenschaften andere sind.

2.) Stabilität der P-N-Bindung und chromatographisches Verhalten

Die Amido- und Hydrazidophosphate erweisen sich als säureempfindlich. Während aber die Amidophosphorsäuren noch frei darstellbar sind ^{3, 18)}, ist dieses bei den Hydrazidophosphorsäuren nicht mehr möglich. Die Amidomonothiophosphate sind dagegen wie die Hydrazidomonothiophosphate gegen Säuren gleich empfindlich und werden selbst mit verdünnter Essigsäure rasch zersetzt. Gegenüber starken Alkalilaugen sind Amidophosphate im wesentlichen stabil, während die Hydrazidophosphate eine merkliche hydrolytische Zersetzung, besonders in der Hitze, erleiden. Dabei werden die Hydrazidogruppen abgespalten. Dagegen sind sowohl Amidomonothiophosphate als auch die Hydrazidomonothiophosphate gegen Alkalilaugen beständig, wenn deren Einwirkung in der Hitze nicht übermäßig lang erfolgt.

Amidothiophosphate und Hydrazidothiophosphate geben im Chromatogramm scharfe Flecke und sind gut zu trennen. Das gleiche kann für Amidophosphate gesagt werden ¹²⁾. Hydrazidophosphate neigen während der Chromatographie zum Abhydrolysieren von Hydrazidogruppen. Sie bilden dann leicht Streifen oder aufgespaltene Flecke.

Folgende Tabelle bringt die R_f -Werte aller dargestellten Verbindungen nebst Vergleichssubstanzen. In allen Fällen wurde nach der aufsteigenden Methode gearbeitet, als Laufmittel diente das von Biberacher ¹²⁾ angegebene Gemisch, als Papier wurde die Sorte Schleicher und Schüll 2040a (ausgewaschen) verwendet.

Substanz	R_f -Wert
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{S}(\text{NH}_2) \dots\dots\dots$	0,48
$\text{NaP}(\text{OS}(\text{NH}_2)_2) \dots\dots\dots$	0,66 V
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9\text{S} \dots\dots\dots$	0,41 V
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \dots\dots\dots$	0,34 V
$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{S}(\text{N}_2\text{H}_3) \dots\dots\dots$	0,43
$\text{NaP}(\text{OS}(\text{N}_2\text{H}_3)_2) \dots\dots\dots$	0,93
$\text{KP}(\text{OS}(\text{N}_2\text{H}_3)_2) \dots\dots\dots$	0,93
$\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\text{S}(\text{N}_2\text{H}_3) \dots\dots\dots$	0,49 S
$\text{NaP}_2\text{O}_7(\text{N}_2\text{H}_3)_2 \dots\dots\dots$	0,83 S

Substanz	Rf-Wert
$O=P(N_2H_3)_3$	0,97 S
$Na[C_6H_5O-P(O)_2(N_2H_3)]$	0,97
$H[C_6H_5O-P(O)_2(N_2H_3)]$	0,97
$Na[C_7H_7O-P(O)_2(N_2H_3)]$	0,92
$H[C_7H_7O-P(O)_2(N_2H_3)]$	0,92
S bedeutet Schweifbildung	
V " Vergleichssubstanz	

3.) Verhalten gegen Fällungsmittel

Amido- und Hydrazidophosphate geben mit Magnesiumionen in Gegenwart von Ammoniak keine Fällung. Das gilt auch für die Amidothio- und Hydrazidothiophosphate. Alle Verbindungen liefern mit Tolidiniumchlorid schwerlösliche Niederschläge des betreffenden Tolidiniumsalzes. Die schwefelfreien Verbindungen bilden mit Silbernitrat Silbersalze; jedoch sind die Silberhydrazidophosphate nur einige Sekunden lang beständig und zersetzen sich unter Abscheidung eines Silberspiegels und N_2 -Entwicklung. Schwermetalle liefern mit allen Hydrazido- und Amidophosphaten Niederschläge, doch zeigen diese nicht die Zusammensetzung des Schwermetallsalzes. Durch das sehr kleine Löslichkeitsprodukt der Schwermetallmonophosphate wird die Hydrolyse bei beiden Verbindungsklassen durch Schwermetallionen induziert. In allen Fällen findet man phosphathaltige Gemische.

4.) Kristallisationsneigung der Alkalisalze

Bei den Amidophosphaten werden kristallisierte Kalium- und Natriumverbindungen erhalten. Die Hydrazidophosphate liefern mit wenigen Ausnahmen nur die Natriumsalze kristallisiert. Bei beiden Verbindungstypen kristallisieren diese mit Kristallwasser, und die wasserfreien Salze können nur durch längere Entwässerung bei erhöhter Temperatur erhalten werden. Diese erweisen sich als hygroskopisch.

5.) Thermisches Verhalten

Alle Amidophosphate kondensieren bei erhöhter Temperatur unter Abspaltung von Ammoniak und Ausbildung von Imidobrücken. Hydrazidophosphate kondensieren unter Hydrazinabspaltung, dabei bilden sich die N, N'Bis-Hydrazidophosphorsäurederivate aus, deren Kettenlänge und Vernetzungsgrad noch wenig untersucht werden konnte.

6.) Reaktionen an der Stickstoffgruppe

Amidophosphorsäurederivate geben an der säureamidartig gebundenen Amidogruppe außer der Salzbildung mit Silber (die Gruppe zeigt also sauren Charakter) keine Reaktion mehr. Hydrazidophosphate sind am endständigen Stickstoff noch schwach basisch und können außerdem mit P-Halogenderivaten unter Ausbildung der Brücke P-NH-NH-P reagieren. Mit Carbonylverbindungen liefert die Hydrazidogruppe die Hydrazone, diese Reaktion ist aber nur bei Estern durchführbar.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

I. Monohydrazidophosphate

1.) Darstellung von Phosphorsäurediphenylester-hydraziniumchlorid

10 g Monohydrazidophosphorsäurediphenylester ⁶⁾, aus Methanol umkristallisiert, (Fp. 116° C) werden in 100 ml abs. Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst. Ungelöste Anteile filtriert man ab, die Lösung führt man in eine geräumige Waschflasche ohne Fritte über. Das Ableitungsrohr der Waschflasche versieht man mit einem Chlorcalciumrohr. Dann leitet man in die noch warme Benzollösung einen mäßigen Strom Chlorwasserstoff durch zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure so lange ein, bis nichts mehr ausfällt und dicke Schwaden dieses Gases das Trockenrohr verlassen. Der Strom wird in seiner Stärke so bemessen, daß das alsbald dick ausfallende Chlorid das Einleitungsrohr nicht verstopfen kann. Der Niederschlag wird durch eine trockene Nutsche abgesaugt und dreimal mit je 100 ml abs. Benzol ausgewaschen. Dann saugt man scharf ab und bringt das Präparat sofort in einen leeren Exsiccator. Hier entfernt man anhaftende Reste von Benzol durch einstündiges Evakuieren. Zur Analyse wird die Substanz mit NaHCO_3 -Lösung in $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2 = \text{P}(\text{N}_2\text{H}_3)$ und Natriumchlorid umgewandelt (siehe Seite ³ 7). Ber.: 11,80 % Cl, gef.: 12,67 % Cl.

Der zurückgebildete Monohydrazidophosphorsäurediphenylester wurde durch den Schmelzpunkt (116° C), ebenso durch den Schmelzpunkt seines Derivats Diphenoxy-phosphoryl-acetonhydrazon (142° C) identifiziert.

2.) Darstellung von N, N'-Bis-hydrazidophosphorsäurediphenylester

6 g (= 0,025 Mol) Monohydrazidophosphorsäurediphenylester werden in 80 ml trockenem Chloroform gelöst, und es werden 10 ml Pyridin zugefügt. Zu diesem Ansatz mischt man 6,5 g (0,025 Mol) Monochlorphosphorsäurediphenylester und erhitzt eine halbe Stunde am Rückflußkühler zum Sieden. Dabei beobachtet man eine Trübung, die von ausgeschiedenem Pyridiniumchlorid herrührt. Das Chloroform und das Pyridin werden am siedenden Wasserbad im Vakuum abdestilliert. Die hinterbleibende syrupartige Flüssigkeit wird in 40 ml abs. Alkohol gelöst. Stellt man diese alkoholische Lösung in den Eisschrank, so fällt nach 12 bis 24 Stunden eine Kristallmasse aus, die abgesaugt wird. Sie stellt das gewünschte Produkt dar. Die Kristalle wäscht man auf der Nutsche mit 200 ml Wasser aus und entfernt so das Pyridiniumchlorid. Die Roh-

ausbeute beträgt 4,5 g, das sind 36 % der Theorie. Zur Reinigung kristallisiert man das Präparat aus möglichst wenig Äthanol um. Es fällt beim Abkühlen in langen Nadeln aus. Fp. 148°C , Ausbeute 2,2 g = 18 % der Theorie. Der Rest geht bei der Umkristallisation verloren.

3.) Darstellung von Natriummonophenyl-monohydrazidophosphat

5 g Monohydrazidophosphorsäurediphenylester werden in einem 50 ml-Becherglas mit 3 g festem Natriumhydroxyd in Plätzchen und 10 ml Wasser versetzt. Man schwenkt um, bis das NaOH in Lösung gegangen ist und erwärmt mit kleiner Flamme. Unter heftigem Aufsieden geht alles in Lösung. Man nimmt das Glas sofort vom Feuer, kühlt es kurz unter der Wasserleitung ab und stellt es in ein Kältebad mit Eis-Kochsalzmischung. Dann fällt man das Salz mit 40 ml auf -12°C abgekühlten Äthanol aus. Es fällt anfangs meist ölig, wird aber beim Reiben mit dem Glasstab schnell fest. Dann saugt man ab. Zur Reinigung löst man das Präparat in höchstens 12 ml Wasser und trägt eine Spatelspitze Tierkohle ein. Dann rührt man in der Kälte 5 Minuten gut durch, filtriert durch ein möglichst kleines Filter, wäscht mit 2 ml Wasser nach und fällt diese klare Lösung wie oben angegeben, diesmal mit 80 ml vorgekühltem Äthanol. Mit Impfkristallen aus der Rohfraktion erfolgt die Kristallisation schnell. Das Präparat wird abgesaugt, mit 50 ml Äthanol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Zur Analyse trocknet man das Präparat zur Entfernung des Kristallwassers in einer Trockenpistole bei 60°C 2 Tage im Vakuum über P_2O_5 . Ausbeute 2,7 g = 68 % der Theorie.

Analyse: $\text{Na} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{OPO}_2(\text{N}_2\text{H}_3) \right]$ Formalgewicht: 210,12

P ber.	: 14,75 %	gef.	: 14,42 %
N "	: 13,33 %	"	: 13,25 %
Na "	: 10,95 %	"	: 11,23 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von $\text{Na} : \text{P} : \text{N} = 1,05 : 1 : 2,03$ statt $1 : 1 : 2$.

4.) Darstellung von Monophenyl-monohydrazidophosphorsäure

a) Aus dem Salz

Natriummonophenyl-monohydrazidophosphat wird in soviel Wasser gelöst, daß etwa eine 20 %ige Lösung vorliegt (eine höhere Konzentration schadet nicht). Diese Lösung versetzt man tropfenweise unter Umrühren mit 60 %iger Essigsäure

in genügendem Überschuß, daß der pH-Wert der Lösung etwa 3,5 beträgt. Man fügt den gleichen Raumteil Äthanol zu und saugt den Kristallbrei sofort ab. Das Präparat wird mit wenig Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über CaCl_2 getrocknet. Ausbeute an freier Säure über 90 %, bezogen auf das eingesetzte Salz.

b) Aus dem Verseifungsansatz

10 g Monohydrazidophosphorsäurediphenylester werden mit 7 g KOH in Plätzchen und 20 ml Wasser versetzt. Man erwärmt, bis die heftige Verseifungsreaktion vorbei ist, kühlt im Eisbad ab und fügt 50 ml Äthanol zu. Man gibt 5 ml Eisessig zu und tropft dann unter Umrühren 20 %ige Salzsäure ein, bis der pH-Wert 3,5 beträgt. Dabei fällt die Säure aus. Sie wird sofort abgesaugt, mit 20 ml kaltem Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Ausbeute etwa 4,5 g = 65 - 70 %, bezogen auf den eingesetzten Ester.

Analyse:	$\text{H} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{OP} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$	Formelgewicht: 188,13
P ber. :	16,47 %	gef. : 16,38 %
N " :	14,89 %	" : 14,76 %

Daraus folgt ein Atomverhältnis von P : N = 1 : 1,99 statt 1 : 2.

5.) Darstellung von Kaliummonophenyl-monohydrazidophosphat

Man stellt sich eine Suspension der freien Säure (siehe Seite 37) in Wasser her und tropft unter gutem Rühren verdünnte Kalilauge bis zum Umschlag von Phenolphthalein ein. Wenn die Rötung des Indikators, den man nur in sehr geringer Menge zusetzt, 5 Minuten bestehen bleibt, ist die Neutralisation beendet. Man rührt dann die Flüssigkeit mit einer Spatelspitze Tierkohle 3 Minuten durch, um das Phenolphthalein zu binden. Dann filtriert man und engt die Lösung im Vakuum bei Raumtemperatur ein. Die restlichen Wasserspuren entfernt man über einem Trockenmittel im Vakuum. Zur Analyse trocknet man über P_2O_5 . Die Ausbeute ist quantitativ. Diese Methode ist zur Darstellung anderer Alkalisalze brauchbar.

Analyse:	$\text{K} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{OP} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$	Formelgewicht: 226,22
K ber. :	17,28 %	gef. : 17,07 %
P " :	13,70 %	" : 13,52 %
N " :	12,38 %	" : 12,11 %

Daraus findet man das Atomverhältnis zu K : P : N = 1,00 : 1 : 1,98 statt 1 : 1 : 2.

6.) Darstellung von Dinatrium-monohydrazidophosphat-monohydrat

10 g Monohydrazidophosphorsäurediphenylester werden mit 7 g KOH und 10 ml Wasser versetzt. Dann erhitzt man vorsichtig. Wenn die heftige Verseifungsreaktion der ersten Stufe vorüber ist, wird noch genau eine Minute gekocht. Nach dem Abkühlen fällt man mit 70 ml auf -12°C vorgekühltem Äthanol das Kalium-monohydrazidophosphat aus. Dieses scheidet sich als Öl ab und ist nicht zur Kristallisation zu bringen. Nachdem man noch 30 ml kaltes Äthanol zugegeben hat, rührt man das Öl einige Zeit im Kältebad durch, um das KOH weitgehend in Lösung zu bringen. Dann hebert man die Äthanolphase ab und fügt zum Öl eine Lösung von 1 g NaOH in 5 ml Wasser. Nachdem wieder mit 70 ml Äthanol von -12°C versetzt ist, wird das Gefäß in ein Kältebad von -12°C eingestellt. Nach einem Tag findet man Kristalle von Natriummonohydrazidophosphat neben wenig öligen Anteilen, die durch Aufstreichen auf einen Tonteller entfernt werden. Dann wäscht man die Kristalle auf einer Glasfrittennutsche G 2 portionsweise mit insgesamt 100 ml kaltem Äthanol. Hierauf trocknet man über CaCl_2 drei Tage, dann in der Trockenpistole bei höchstens 60°C über P_2O_5 im Vakuum. Es empfiehlt sich nicht, mit der Temperatur höher als 60°C zu gehen, weil sonst das Kristallwasser Zersetzungen hervorruft. Bei dieser Arbeitsweise gelangt man zu einem Salz, das in seiner Zusammensetzung dem Monohydrat von Natriummonohydrazidophosphat entspricht. Ausbeute 0,6 g = 9 % der Theorie.

Analyse:	$\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_3\text{H}_2\text{O}$	Formalgewicht: 174,03
P ber.	: 17,80 %	gef. : 17,75 %
N "	: 16,10 %	" : 16,06 %
Na "	: 26,43 %	" : 26,51 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von $\text{P} : \text{N} : \text{Na} = 1 : 2,00 : 2,01$ statt $1 : 2 : 2$.

7.) Darstellung von Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Trockenrohr werden 9 ml wasserfreies Hydrazin in 100 ml CCl_4 suspendiert. Ohne zu kühlen tropft man eine Lösung von 26,2 g Phosphorigsäuredibenzylester ¹³⁾ in 50 ml CCl_4 innerhalb einer halben Stunde ein. Man rührt noch 3 Stunden kräftig weiter und erhöht während dieser Zeit mittels eines Wasserbades die Temperatur langsam auf 40°C . Dabei scheidet sich Hydraziniumchlorid ab. Während gerührt wird, gibt man noch 3 ml wasserfreies Hydrazin zu. Dann wird der Rührer abgenommen und

das CCl_4 , das gebildete Chloroform und überschüssiges Hydrazin im Vakuum bei höchstens 40°C Badtemperatur abdestilliert. Das Produkt soll dann vollkommen trocken sein. Jetzt setzt man den Rührer wieder ein, gibt 250 ml kaltes Wasser in den Kolben und rührt $1/2$ Stunde. Dabei geht das Hydraziniumchlorid in Lösung, während der Ester zurückbleibt. Den Rohester trocknet man über CaCl_2 . Anhaftende Spuren von $(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_2\text{POH}$ werden weitgehend entfernt, wenn man den trockenen Rohester in einem mit der Ölpumpe evakuierten Exsiccator etwa 3 Tage über Paraffinschnitzel aufbewahrt. Zur Reinigung kann man entweder den Ester in wenig Äthanol lösen und diese Lösung in viel Wasser eingießen, wobei die Verbindung zuerst ölig ausfällt, aber innerhalb 30 Stunden kristallisiert, oder man kristallisiert aus Äthanol um, wobei man sie in größerer Reinheit, allerdings mit geringerer Ausbeute, erhält. Die Rohausbeute beträgt $28 \text{ g} = 95 \%$ der Theorie.

Nach dem ersten Reinigungsverfahren erhält man den Ester praktisch quantitativ wieder, der Schmelzpunkt beträgt 71°C . Beim Umkristallisieren aus Äthanol liefert die erste Fraktion 17 g ($= 60 \%$ der Theorie) Reinprodukt von Fp. 73°C . Aus der Mutterlauge sind noch $1,5 \text{ g}$ ($= 6 \%$ d. Th.) vom Schmelzpunkt $72,5^\circ \text{C}$ zu erhalten.

Analyse:	$(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_2\text{P}(\text{N}_2\text{H}_3)$	Formelgewicht: 292,27
	P ber. : 10,60 %	gef. : 10,49 %
	N " : 9,58 %	" : 9,84 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von $\text{P} : \text{N} = 1 : 2,07$ statt $1 : 2$.

8.) Darstellung von Dibenzoxy-phosphoryl-acetonhydrazon

Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester wird im Reagensglas mit überschüssigem Aceton übergossen und eine Minute lang gekocht. Dabei geht alles in Lösung. Man fällt nun mit genügend Wasser aus. Das anfangs ölige Produkt kristallisiert schnell, wenn man kühlt und mit dem Glasstab reibt. Diese Kristalle werden gut mit Wasser ausgewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Während der Umsatz quantitativ verläuft, kann durch das Umkristallisieren nur $70 - 80 \%$ der Verbindung mit dem Schmelzpunkt von 109°C isoliert werden.

Analyse:	$(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_2\text{P}^{\text{O}}\text{NH}-\text{N}=\text{C}=(\text{CH}_3)_2$	Formelgewicht: 332,33
	P betr. : 9,32 %	gef. : 9,27 %
	N " : 8,43 %	" : 8,27 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von $\text{P} : \text{N} = 1 : 1,97$ statt $1 : 2$.

9.) Darstellung von Natriummonobenzyl-monohydrazidophosphat

a) Durch Verseifung von Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester

6 g Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester werden in einem kleinen Kolben mit 3 g Natriumhydroxyd und 15 ml Wasser versetzt und erhitzt. Dabei schmilzt die Verbindung und geht langsam in Lösung, während der Geruch nach Benzylalkohol bemerkbar wird. Dieser schwimmt in großen Tropfen in der Flüssigkeit. Nach einer Minute Kochzeit kühlt man ab und fällt mit 100 ml eiskaltem Äthanol das Salz aus. Dieses fällt in glänzenden Blättchen, allerdings nur in einer Menge von etwa 500 mg, das sind 8,8 % der Theorie.

b) Durch Neutralisation der freien Säure. Darstellung von Natrium- und Kaliumsalz

Durch Neutralisation der freien Monobenzyl-monohydrazidophosphorsäure (siehe Seite 42) mit Natron- oder Kalilauge gelangt man in einfacher Weise zu den entsprechenden Salzen. Man wendet die Säure in wässriger Suspension an. Entweder fügt man die genau berechnete Menge Lauge zu, oder aber man neutralisiert die Säure mit der Lauge gegen Phenolphthalein, das man wieder in ganz geringer Menge zusetzt. Wenn eine Rosafärbung des Indikators 5 Minuten bestehen bleibt, ist die Neutralisation beendet. Die Indikatorenspuren werden durch Rühren mit Tierkohle entfernt, dann dampft man die filtrierte Lösung bei Zimmertemperatur im Vakuum zur Trockene ein. Die Salze entwässert man anschließend im Vakuum über CaCl_2 , dann über P_2O_5 . Bei diesem Verfahren ist die Ausbeute an Salz quantitativ. Es ist auch auf andere Alkalisalze anwendbar.

Analysen:	$\text{Na} \left[\text{C}_7\text{H}_7\text{OP} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$	Formelgewicht: 224,14
Na ber. :	10,26 %	gef. : 10,32 %
P " :	13,82 %	" : 13,80 %
N " :	12,50 %	" : 12,42 %

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis zu Na : P : N = 1,01 : 1 : 1,99
statt 1 : 1 : 2.

	$\text{K} \left[\text{C}_7\text{H}_7\text{OP} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$	Formelgewicht: 240,24
K ber. :	16,27 %	gef. : 16,32 %
P " :	12,90 %	" : 12,86 %
N " :	11,66 %	" : 11,72 %

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis zu K : P : N = 1,01 : 1 : 2,02
statt 1 : 1 : 2.

10.) Darstellung von freier Monobenzyl-monohydrazidophosphorsäure

a) Durch Hydrierung

7,3 g (0,025 Mol) Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester werden im Hydriergefäß in 100 ml abs. Methanol gelöst. Man gibt 2 Spatelspitzen Palladium/Tierkohle-Katalysator¹⁹⁾ zu und setzt die Hydrierung in Gang. Im Verlauf von 7 Stunden wird die zum Abhydrieren einer Benzylgruppe als Toluol notwendige Wasserstoffmenge, das sind etwa 550 ml H₂, aufgenommen. Man saugt nun das Gemisch der ausgefallenen Monobenzyl-monohydrazidophosphorsäure mit dem Katalysator unter Stickstoff oder Kohlendioxyd ab und trocknet im Vakuum. Dabei verliert der Kontakt seine Selbstentzündlichkeit. Zur Reinigung löst man dieses Gemisch in 250 ml Wasser, filtriert vom Katalysator ab und dampft die Lösung bei 40° C Badtemperatur im Vakuum ein. Wenn das Volumen kleiner als 80 ml geworden ist, fällt der Hauptteil der Verbindung, etwa 2,5 g, aus. Beim Eindampfen auf 25 ml werden noch 0,7 g erhalten. Gesamtausbeute 3,2 g = 63 % der Theorie.

b) Aus dem Natriumsalz

0,5 g Natriummonobenzyl-monohydrazidophosphat werden in 1/2 ml Wasser gelöst. Man fügt 1 ml Äthanol und 3 Tropfen Eisessig zu. Die Säure fällt sogleich aus, sie wird abgesaugt und mit 2 ml Wasser gewaschen. Die Ausbeute beträgt etwa 200 mg.

Analyse: aus a) $\text{H} \left[\text{C}_7\text{H}_7\text{OP} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$ Formelgewicht: 202,15

P ber.	: 15,32 %	gef.:	15,29 %
N "	: 13,86 %	"	: 13,50 %
C "	: 41,59 %	"	: 40,88 %
H "	: 5,48 %	"	: 5,28 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : C : H = 1 : 1,95 : 6,90 : 10,61 statt 1 : 2 : 7 : 11.

II. Monohydrazidomonothiophosphate

1.) Darstellung von Monohydrazidomonothiophosphorsäure-diphenylester

10 g Monochlor-monothiophosphorsäure-diphenylester ^{15a-d)} werden in einem Kolben mit 25 ml 80 %igem Hydrazinhydrat und 50 ml Äthanol gemischt. Man erwärmt 5 Minuten am Wasserbad zum Sieden, wobei sich alles löst. Darauf wird das Umsetzungsprodukt in 1 Liter Fiswasser eingegossen und 30 Stunden stehen gelassen. Man saugt die Kristalle ab und wäscht sie mit 500 ml Wasser. Die Rohausbeute beträgt über 90 % der Th., sofern man nicht länger als angegeben erhitzt hat. Zur Reinigung kristallisiert man aus Äthanol um, für 10 g Rohprodukt benötigt man 40 ml Äthanol. Beim Abkühlen scheidet sich die Verbindung in Form feiner verfilzter Nadeln ab. Fp. 64°C , Ausbeute 6,3 g = 64 % der Theorie.

Analyse:	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}(\text{N}_2\text{H}_3)$	Formelgewicht: 280,28
P ber.	: 11,05 %	gef. : 11,00 %
S "	: 11,44 %	" : 11,56 %
N "	: 9,99 %	" : 10,34 % (Dumas)

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : S : N = 1 : 1,02 : 2,08 statt 1 : 1 : 2.

2.) Darstellung von Diphenoxy-thiophosphoryl-acetonhydrazon

Monohydrazido-monothiophosphorsäurediphenylester wird im Reagensglas mit Aceton übergossen und eine Minute gekocht. Dann zieht man die Hauptmenge des Acetons im Vakuum ab und fällt das Produkt mit Wasser aus. Anfangs ist es klebrig, doch beim Kühlen auf 0°C und Reiben mit dem Glasstab wird das Präparat innerhalb von 15 Minuten fest. Man saugt ab, wäscht mit 100 ml Wasser nach und kristallisiert aus wenig Äthanol um. Fp. 79°C .

Man erhält zwischen 60 und 70 % der Theorie.

Analyse:	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{P}^{\text{S}}\text{-NH-N=C(CH}_3)_2$	Formelgewicht: 320,34
P ber.	: 9,67 %	gef. : 9,53 %
S "	: 10,01 %	" : 10,08 %
N "	: 8,75 %	" : 8,83 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : S : N = 1 : 1,02 : 2,05 statt 1 : 1 : 2.

3.) Darstellung von Dinatrium-monohydrazido-monothiophosphat

4 g Monohydrazido-monothiophosphorsäurediphenylester werden in einem Kolben mit Rückflußkühler mit 3 g festem NaOH in Plätzchen und 20 ml Wasser versetzt und 6 Minuten lang gekocht. Dabei geht der Ester bis auf unerhebliche Anteile in Lösung. Man kühlt mit Eis-Kochsalzmischung und fügt nach und nach unter Rühren 120 ml Äthanol zu, der auf -12°C vorgekühlt ist. Das Salz fällt zuerst ölig aus, kann aber im Eisbad durch Reiben mit dem Glasstab bald zur Kristallisation gebracht werden. Dieser Vorgang gestaltet sich zeitsparender, wenn man von der Verbindung bereits Impfkristalle zur Hand hat. Man saugt ab, wäscht mit 10 ml Äthanol nach und löst dann das Rohprodukt in 10 ml Wasser, dem eine Spatelspitze Tierkohle zugefügt ist. Die Lösung rührt man in der Kälte 5 Minuten gut durch und filtriert dann durch ein möglichst kleines Filter. Nachdem mit 2 ml Wasser nachgewaschen ist, wird das Salz wie oben angegeben mit 120 ml vorgekühltem Äthanol gefällt. Die Impfkristalle können aus der Rohfraktion zurückbehalten werden. Man saugt ab und wäscht 3mal mit je 30 ml Äthanol. Ausbeute 1,5 g = 61 % der Theorie.

Das Kristallwasser kann nur schwer entfernt werden.

Analysen:

a) Ein Präparat $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{SN}_2\text{H}_3$ aq. Es wurde 2 Tage i. V. über CaCl_2 und weitere 2 Tage bei 60°C über P_2O_5 i. V. getrocknet.

P ber.	: 17,97 %	gef.	: 16,76 %
N "	: 16,29 %	"	: 16,49 %
S "	: 18,64 %	"	: 17,89 %
Na "	: 26,74 %	"	: 25,63 %

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis zu P : N : S : Na =
1 : 2,18 : 1,03 : 2,06 statt 1 : 2 : 1 : 2.

b) Wasserfreies $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_5\text{SN}_2\text{H}_3$ Formelgewicht: 172,07 wurde dadurch erhalten, daß 2 Tage bei gew. Temperatur über CaCl_2 im Vakuum, dann 6 Tage bei 60°C über P_2O_5 im HV. getrocknet wurde.

P ber.	: 17,97 %	gef.	: 17,80 %
N "	: 16,29 %	"	: 16,72 %
S "	: 18,64 %	"	: 18,66 %
Na "	: 26,74 %	"	: 26,80 %

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis zu: P : N : S : Na =
1 : 2,08 : 1,01 : 2,03 statt 1 : 2 : 1 : 2.

Bezüglich der zu hoch gefundenen Hydrazin-N-Werte siehe Seite 55.

III. Dihydrazidophosphate

1.) Darstellung von Dihydrazidophosphorsäurephenylester

In einem Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter werden 90 ml 80 %iges Hydrazinhydrat und 200 ml Äthanol gemischt und mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Unter gutem Rühren tropft man innerhalb einer Stunde 60 g Dichlorphosphorsäurephenylester ein. Das ausgefallene Hydraziniumchlorid wird abgesaugt, alsdann das Äthanol im Vakuum bei höchstens 45° C Außentemperatur abdestilliert. Den öligen Rückstand, bestehend aus dem gewünschten Produkt, etwas Hydraziniumchlorid und überschüssigem Hydrazinhydrat, befreit man im Ölpumpenvakuum bei 40° C von flüchtigen Beimischungen weitgehend. Beim Einstellen in den Eisschrank muß das Öl über Nacht kristallin werden, andernfalls enthält es noch zuviel Hydrazinhydrat und die Hochvakuumbehandlung muß fortgesetzt werden. Die Substanz löst man nun in 100 ml Wasser (die angegebene Wassermenge soll genau eingehalten werden, sonst fällt Hydraziniumchlorid mit aus bzw. die Ausbeute sinkt), dabei kann schwach erwärmt werden. Nach dem Filtrieren stellt man das Gefäß in ein Eisbad. Der Kristallbrei wird abgesaugt und mit höchstens 10 ml Eiswasser ausgewaschen. Man erhält 28 g Rohprodukt (Fp. 95 - 98° C) = 49 % der Theorie. Zur Reinigung löst man den Ester in 100 ml warmem Äthanol und filtriert von Verunreinigungen ab. Anschließend wird die Lösung gekühlt und im Vakuum eingeeengt. Dabei scheidet sich der Dihydrazidophosphorsäurephenylester ab, den man absaugt und im Vakuum von anhaftendem Äthanol befreit. Fp. 103° C, Ausbeute 14 g = 24 % der Theorie.

2.) Darstellung von Phenoxy-phosphoryl-di-acetonhydrazon

Dihydrazidophosphorsäurephenylester wird im Reagensglas mit überschüssigem Aceton versetzt und die sofort beginnende Reaktion durch kurzes Aufkochen zu Ende geführt. Es löst sich alles bis auf geringfügige Verunreinigungen, die man abfiltriert. Beim Abpumpen des Acetons im Vakuum fällt die Verbindung aus. Obwohl sie in Wasser unlöslich ist, kann sie doch aus Aceton mit Wasser nicht gefällt werden. Zur Reinigung kristallisiert man aus Äthanol um. Die Ausbeute beträgt etwa 45 % der Theorie. Fp. 156, 5° C.

Analyse:	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\text{P} \left[-\text{NH}-\text{N}=\text{C}=(\text{CH}_3)_2 \right]_2$	Formelgewicht: 282,28
P ber.	: 10,97 %	gef. : 10,77 %
N "	: 19,85 %	" : 19,81 % (Dumas)

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis zu P : N = 1 : 4,07 statt 1 : 4.

3.) Darstellung von Natriumdihydrazidophosphat

4 g Dihydrazidophosphorsäurephenylester werden mit 2 g festem NaOH und 10 ml Wasser versetzt. Sobald alles in Lösung gegangen ist, erwärmt man mit kleiner Flamme. Nachdem die heftige Verseifungsreaktion, die man am Auf-sieden erkennt, eingesetzt hat, nimmt man das Glas vom Feuer und kühlt in Eis-Kochsalzmischung ab (die Reaktion dauert nur einige Sekunden!). Nun wird das Salz mit 60 ml auf -12°C vorgekühltem Äthanol ausgefällt. Beim Reiben erstarrt das anfangs ölige Produkt bald. Nachdem alles kristallin geworden ist, saugt man ab, wäscht mit 20 ml Äthanol nach und löst in 10 ml Wasser, in das man eine Spatelspitze Tierkohle einträgt und rührt 5 Minuten durch. Dann wird durch ein möglichst kleines Filter von der Kohle abfiltriert, mit 2 ml Wasser nachgewaschen und wie oben angegeben mit 80 ml vorgekühltem Äthanol gefällt. Das ausgeschiedene Öl kristallisiert beim Reiben mit dem Glasstab und Einstellen in ein Eisbad schnell, wenn aus der Rohfraktion Impfkristalle zugegeben werden. Die Substanz wird abgesaugt und mit 50 ml Äthanol gewaschen.

Ausbeute 1,2 g = 37 % der Theorie.

Wenn das kristallwasserhaltige Produkt 2 Tage über Calciumchlorid und 4 Tage im Vakuum über P_2O_5 aufbewahrt wird, entspricht seine Zusammensetzung etwa der Formel:

	$\text{NaP}_2\text{O}_5(\text{N}_2\text{H}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Formelgewicht: 166,08
Analyse:	P ber. : 18,65 %	gef. : 18,30 %
	N " : 33,74 %	" : 32,26 %
	Na " : 13,85 %	" : 15,22 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : Na = 1 : 3,90 : 1,12 statt 1 : 4 : 1.

Wird das Monohydrat in der Trockenpistole im Hochvakuum 3 Tage bei 60°C , dann unter gleichen Bedingungen 2 Tage bei 100°C über P_2O_5 getrocknet, so

wird die wasserfreie Verbindung $\text{NaPO}_2(\text{N}_2\text{H}_3)_2$ erhalten.

Analyse: $\text{NaPO}_2(\text{N}_2\text{H}_3)_2$ Formelgewicht: 148,06

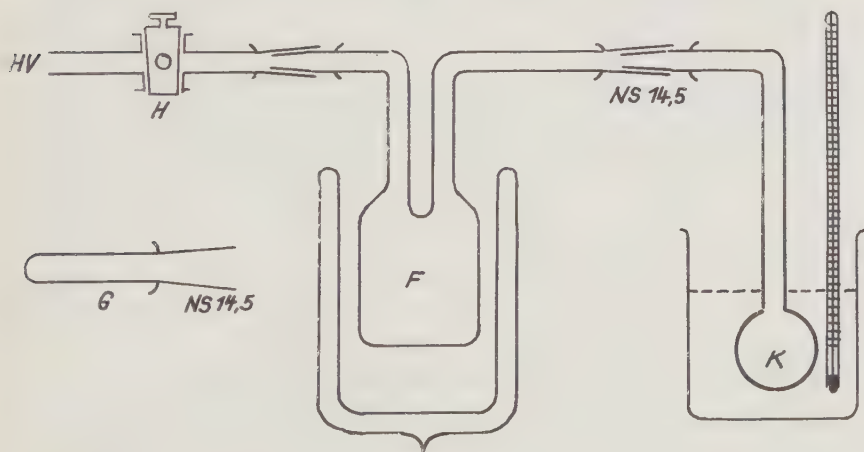
P ber.	: 20,92 %	gef.	: 20,05 %
N "	: 37,85 %	"	: 35,37 %
Na "	: 15,52 %	"	: 16,73 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von $\text{P} : \text{N} : \text{Na} = 1 : 3,91 : 1,12$ statt $1 : 4 : 1$.

Der Mehrgehalt an Na und das Defizit an Hydrazinstickstoff wird durch eine Verunreinigung mit Na-Monohydrazidophosphat verursacht (siehe Seite 22).

4.) Die thermische Zersetzung von wasserfreiem Natriumdihydrazidophosphat

Bild 4



Apparatur zur thermischen Zersetzung von wasserfreiem Natriumdihydrazidophosphat

In den Kolben K (Bild 4) werden etwa 300 - 500 mg Substanz eingewogen und im Hochvakuum noch einen Tag bei 80 - 100° C erwärmt, um aufgenommene Wasserspuren zu entfernen. Dann beginnt die eigentliche Zersetzung. Man evakuiert auf 10⁻⁴ Torr, schließt den Hahn H und heizt den Kolben K mit dem Ölbad an. F ist eine Falle, die mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. In ihr kondensiert sich das abgespaltene Hydrazin. Nach dem Ende des Versuchs nimmt man die Falle ab und spritzt 20 ml 10 %ige Salzsäure ein, um das Hydrazin zu binden. Dieses wird bromatometrisch titriert. Das Glas G setzt man auf den Schliff des Kolbens K und bringt durch Neigen den festen Rückstand in G, worin er aufbewahrt wird. G verschließt man mit einem Stopfen.

IV. Dihydrazidomonothiophosphate

1.) Darstellung von Dihydrazido-monothiophosphorsäurephenylester

In einen Dreihalskolben mit Rührer und Tropftrichter werden 70 ml 80 %iges Hydrazinhydrat gegeben und mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Im Verlauf von 2 Stunden tropft man 42 g Dichlormonothiophosphorsäurephenylester^{15a)} so langsam und portionsweise ein, daß die Reaktionswärme nicht zu groß wird. Dabei fällt ein weißes Produkt aus, welches einen leichten Phosphingeruch zeigt. Das Umsetzungsprodukt wird in 200 ml Eiswasser eingegossen. Man saugt den ausgefallenen Ester ab und wäscht ihn mit 300 ml Wasser aus. Zur Reinigung löst man das Produkt in 70 ml Äthanol unter Erwärmen und läßt durch Einstellen in warmes Wasser die Kristallisation langsam vor sich gehen. Auf diese Weise erhält man größere Kristalle.

Ausbeute: 24 g = 55 % der Theorie, Fp. 96° C.

2.) Darstellung von Phenoxy-thiophosphoryl-di-acetonhydrazon

Dihydrazidothiophosphorsäurephenylester wird im Reagensglas mit Aceton übergossen und die alsbald einsetzende Reaktion durch Kochen von einer Minute Dauer zu Ende geführt. Dann fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und stellt das Glas in ein Eisbad. Nach einiger Zeit wird die ölige Ausfällung kristallin. Man saugt ab, wäscht mit 50 ml Wasser nach und kristallisiert die Verbindung aus Äthanol um. Fp. 121° C, Ausbeute 60 - 70 % der Theorie.

Analyse:	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}-\overset{\text{S}}{\underset{\text{P}}{\text{P}}}\left[\text{NH}-\text{N}=\text{C}=(\text{CH}_3)_2\right]_2$	Formelgewicht: 298,34
P ber.	: 10,39 %	gef. : 10,27 %
N "	: 18,78 %	" : 18,84 % (Dumas)
S "	: 10,74 %	" : 10,83 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von P : N : S = 1 : 4,06 : 1,02
statt 1 : 4 : 1.

3.) Darstellung von Natriumdihydrazido-monothiophosphat

10 g Dihydrazido-monothiophosphorsäurephenylester werden in einem Becherglas mit 5 g NaOH in Plätzchen und 20 ml Wasser versetzt. Sobald das Natriumhydroxyd gelöst ist, erwärmt man vorsichtig auf dem Drahtnetz. Die Verseifung des Esters geschieht unter heftigem Aufsieden, es wird nun noch eine Minute weiter erhitzt. Dann nimmt man das Glas vom Feuer, kühlt ab und stellt es in eine Eis-Kochsalzmischung ein. Man versetzt unter Rühren und Reiben mit 40 ml Äthanol von -12°C , nach einigen Minuten werden weitere 30 ml Äthanol zugefügt. Nachdem alles kristallisiert ist, saugt man auf der Filterplatte ab und wäscht mit 20 ml Äthanol aus. Es werden 8 g Rohprodukt erhalten.

Zur Reinigung löst man dieses in 15 ml Wasser, fügt eine Spatelspitze Tierkohle zu, rührt 5 Minuten in der Kälte gut durch und filtriert durch ein kleines Filter. Nachdem man mit 2 ml Wasser nachgewaschen hat, fällt man mit Äthanol wie oben angegeben.

Ausbeute 5,5 g = 73 % der Theorie.

Trocknet man 2 Tage über CaCl_2 und 2 Tage bei 60°C im Vakuum über P_2O_5 , so entspricht die Verbindung in ihrer Zusammensetzung etwa dem Monohydrat,

	$\text{NaPO}_3(\text{N}_2\text{H}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Formelgewicht: 182,14
Analyse:	P ber. : 17,01 %	gef. : 16,79 %
	N " : 30,77 %	" : 33,73 %
	S " : 17,60 %	" : 17,21 %
	Na " : 12,63 %	" : 13,07 %

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis zu Na : P : S : N = 1,05 : 1 : 0,99 : 4,44 statt 1 : 1 : 1 : 4.

Verwendet man ein feingepulvertes Präparat und trocknet das Monohydrat an-

schließend 6 Tage bei 60° C im HV. über P_2O_5 , so erhält man die wasserfreie Verbindung



Formelgewicht: 164,12

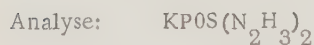
Analyse:	P ber. :	18,88 %	gef. :	18,83 %
	N " :	34,14 %	" :	35,36 %
	S " :	19,53 %	" :	19,48 %
	Na " :	14,01 %	" :	14,12 %

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis zu Na : P : S : N = 1,01 : 1 : 1,00 : 4,15 statt 1 : 1 : 1 : 4.

Bezüglich der erhöhten Hydrazin-N-Werte siehe Seite 55.

4.) Darstellung von Kaliumdihydrazido-monothiophosphat

Die Herstellung geschieht in der gleichen Weise, wie vorhergehend beim Natriumsalz angegeben ist. Man geht hier von 10 g Dihydrazidomonothiophosphorsäurephenylester und 6,5 g KOH aus. Der einzige Unterschied besteht darin, daß die Kristallisation des zunächst ölig anfallenden Rohproduktes länger dauert, als dies bei der Natriumverbindung der Fall ist (ca. 1 1/2 Stunden). Darum behält man sich zur Umfällung Impfkristalle zurück. Auch ist es von Vorteil, nach der ersten Ausfällung des Salzes die darüberstehende Äthanolphase abzuhebern und durch frisches Äthanol zu ersetzen. Ausbeute 3,2 g = 39 % der Theorie.



Formelgewicht: 180,2

Analyse:	K ber. :	21,69 %	gef. :	21,71 %
	P " :	17,19 %	" :	17,15 %
	S " :	17,79 %	" :	17,82 %
	N " :	31,09 %	" :	32,14 %

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis zu K : P : S : N = 1,00 : 1 : 1,01 : 4,15 statt 1 : 1 : 1 : 4.

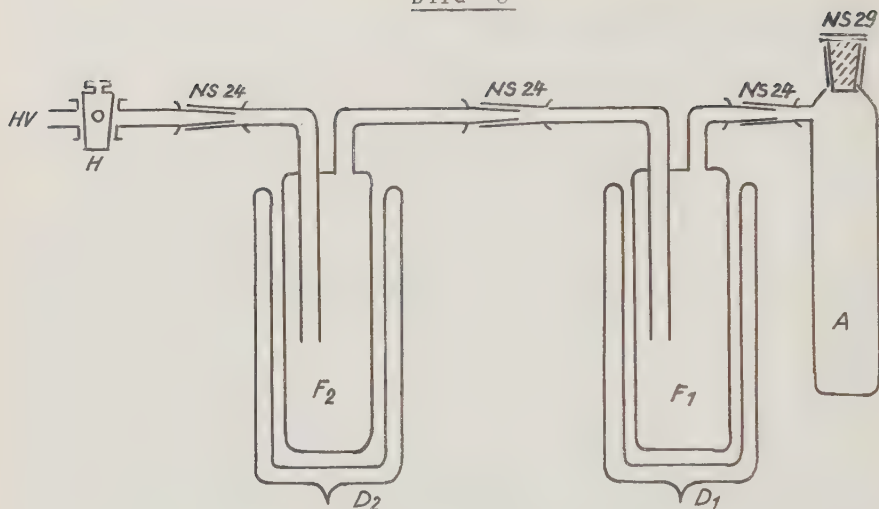
V. Trihydrazidophosphorverbindungen

1.) Darstellung von Phosphoryltrihydrazid

In einen Dreihalskolben, der in einer Eis-Kochsalzmischung steht und mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Chlorcalciumrohr versehen ist, bringt man 200 ml abs. Äther und fügt 20 ml (0,6 Mol) wasserfreies Hydrazin zu. Innerhalb von 3 Stunden tropft man in kleinen Anteilen eine Lösung von 9,5 ml (0,1 Mol) POCl_3 in 50 ml Äther zu. Man wartet vor jeder Zugabe immer solange, bis die milchig weiße Trübung, die beim Zutropfen entsteht, verschwunden ist. Dann gibt man wieder die Phosphorylchloridlösung zu, immer jeweils etwa 0,5 ml. Gegen Ende der Reaktion, wenn 3/4 der POCl_3 -Lösung zugegeben sind, pipettiert man in den Dreihalskolben noch 5 ml wasserfreies Hydrazin ein. Dann wird das Zutropfen des POCl_3 zu Ende geführt. Das Reaktionsprodukt setzt sich ölig bis klebrig am Boden und an der Wand des Umsetzungsgefäßes an. Nach 15 Minuten Rühren destilliert man den Äther im Vakuum ab. Dann entfernt man aus dem klebrigen Gemisch von Phosphoryltrihydrazid mit Hydraziniumchlorid bei 30° C drei Stunden im Hochvakuum überschüssiges Hydrazin und Ätherreste. Bis zur Weiterverarbeitung stellt man es in den Eis-schrank.

Man löst das Produkt in 200 ml kaltem Wasser auf und gibt die filtrierte Lösung auf 270 ml Anionenaustauscher (Amberlite IRA 400 oder Dowex 2 x 8) in der OH-Form, wobei man eine Tropfgeschwindigkeit von 1 Tropfen/Sekunde einstellt. Erst wenn der Durchlauf durch das gebildete Hydrazinhydrat alkalisch wird, fängt man ihn auf. Von Zeit zu Zeit prüft man den Durchlauf auf Abwesenheit von Chlorid. Aufgefangen werden jeweils 50 ml, die man sofort im Hochvakuum einengt, während der Austauscher weiter die Lösung liefert. Auf diese Weise wird ein zu langes Stehen in wässriger Lösung vermieden. Die Destillationsapparatur, die ein Einengen der Flüssigkeit bei Raumtemperatur und darunter in sehr kurzer Zeit gestattet, besteht aus dem Abdampfgefäß und mehreren großen Fallen, die mit CO_2/Tri gekühlt werden. Diese sind an die Hochvakuumpumpe angeschlossen (siehe Bild 5).

Bild 5



A = Abdampfgefäß, F_1 , F_2 = Fallen, die mit CO_2 /Tri gekühlt werden. D_1 und D_2 = Dewargefäße, H = Hahn. Vor der Hochvakuumpumpe befinden sich 3 Fallen von üblicher Größe, die mit flüssiger Luft gekühlt werden.

Man wäscht den Austauscher mit Wasser erschöpfend aus. Wenn im Gefäß A nur mehr ein Öl ist, das sich nicht mehr weiter einengen läßt, wird es abgenommen und in eine Eis-Kochsalzmischung gestellt. Durch Zugabe von 150 ml Äthanol, der auf -12°C vorgekühlt ist, fällt man nun das Phosphoryl trihydrazid aus. Die Hauptmenge scheidet sich dabei ölig ab, doch kristallisiert es bald, wenn man den Ansatz gut kalt hält. Am besten stellt man alles in eine Tiefkühltruhe, doch eignet sich auch ein großes Dewargefäß, in das man Eis-Kochsalzmischung gibt.

Wenn alles Phosphoryl trihydrazid kristallin geworden ist, saugt man es auf der Glasfilternutsche G2 ab und wäscht es mit gekühltem Äthanol gut aus. Zum Aufbewahren stellt man das Präparat in einem Vakuumexsiccator über CaCl_2 in den Eisschrank.

Ausbeute 10,5 g = 75 % der Theorie.

Analyse:

Die Zusammensetzung schwankt etwas, je nach Kristallwasser- oder Äthanolgehalt (siehe Seite 28). Die Präparate wurden vor der Bestimmung 12 Stunden im Vakuumexsiccator über konz. H_2SO_4 im Eisschrank getrocknet.



Formelgewicht: 140,1

			Probe 1	Probe 2	Probe 3
P ber. :	22,11 %	gef. :	20,48 %	20,45 %	21,21 %
N " :	59,99 %	" :	53,14 %	55,30 %	56,23 %

Probe 1 = derbe Kristalle, die fest an der Gefäßwand hafteten und abgekratzt wurden.

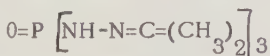
Probe 2 = Nadelige Kristalle, die in der Lösung im Äthanol schwebten und abgesaugt wurden.

Probe 3 = Ölige Fällung, die kristallin geworden ist.

Atomverhältnisse:	Probe 1:	P : N = 1 : 5,74
	Probe 2:	P : N = 1 : 5,98
	Probe 3:	P : N = 1 : 5,86
	Berechnet	P : N = 1 : 6

2.) Darstellung von Phosphoryl-tri-acetonhydrazon

5 g Phosphoryltrihydrazid werden mit 50 ml Aceton übergossen, dabei tritt eine exotherme Reaktion ein, und das Aceton beginnt zu kochen. Man erhitzt noch eine Minute weiter, um die Umsetzung zu Ende zu führen und fügt noch 20 ml Aceton zu. Dabei löst sich alles bis auf geringfügige Verunreinigungen auf, welche man abfiltriert. Beim Einengen des Acetons im Wasserstrahlvakuum kristallisiert die Verbindung rein aus. Sie hat keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich über 150°C , wobei aber kein scharfer Zersetzungspunkt auftritt. Ausb. 2,2 g = 24 % der Theorie. Engt man stärker ein, so erhält man zu viel unreines Produkt.



Formelgewicht: 260,29

Analyse:	P ber. :	11,90 %	gef. :	11,72 %
	N " :	32,29 %	" :	31,80 %
	C " :	41,53 %	" :	40,95 %
	H " :	8,13 %	" :	7,61 %

Daraus errechnet sich das Atomverhältnis zu $P : N : C : H =$
 $1 : 6,00 : 9,01 : 19,96$ statt $1 : 6 : 9 : 21$.

Molekulargewichtsbestimmung.

Vorgelegte Menge Wasser: 40 ml

Einwaage 858,4 mg Substanz.

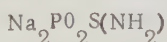
Gefrierpunkterniedrigung: $0,160^{\circ}C$
 $0,140^{\circ}C$

Daraus errechnen sich die Molekulargewichte zu 248 bzw. 284, Mittelwert 266. Ber. 260.

VI. Darstellung von Natrium-monoamidomonothiophosphat

5 g Monoamidomonothiophosphorsäurediphenylester¹⁵⁾ werden mit 7 g NaOH und 20 ml Wasser versetzt und 5 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Bis auf kleine Öltröpfchen geht dabei alles in Lösung. Anschließend kühlt man in einer Eis-Kochsalzmischung und fällt mit insgesamt 100 ml Äthanol aus, der auf $-12^{\circ}C$ vorgekühlt ist. Beim Reiben mit dem Glasstab wird die ölige Ausscheidung nach einiger Zeit fest, was man durch Impfkristalle der Verbindung beschleunigen kann. Nach dem Absaugen und Waschen mit 20 ml Äthanol beträgt die Rohausbeute 4,5 g wasserhaltiges Salz. Zur Reinigung löst man es in 15 ml Wasser, rührt mit einer Spatelspitze Tierkohle 5 Minuten durch und filtriert durch ein möglichst kleines Filter. Nachgewaschen wird mit 2 ml Wasser und aus der Lösung das reine Salz wie oben angegeben mit 100 ml Äthanol gefällt. Nach dem Trocknen beträgt die Ausbeute 1,6 g = 54 % der Theorie.

Das Kristallwasser ist zu entfernen, indem man das Präparat 2 Tage über $CaCl_2$ und 2 Tage bei $60^{\circ}C$ über P_2O_5 , jeweils im Vakuum, trocknet.



Formelgewicht: 157,06

Analyse:

P ber.	: 19,73 %	gef.	: 19,21 %
N "	: 8,92 %	"	: 8,52 %
S "	: 20,42 %	"	: 20,20 %
Na "	: 29,28 %	"	: 30,10 %

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von $P : N : S : Na =$
 $1 : 0,98 : 1,02 : 2,11$ statt $1 : 1 : 1 : 2$.

VII. Analysenmethoden

1.) Phosphor

Phosphor wurde in allen Fällen nach v. Lorenz ²⁰⁾ als Ammoniummolybdo-phosphat bestimmt. Sofern Ester oder Acetonhydrazone der P-Verbindungen vorlagen, wurden diese zuvor nach Wurzschnitt ²¹⁾ aufgeschlossen. Bei allen Salzen erfolgte die Phosphorbestimmung im Anschluß an die Hydrazin-stickstoffanalyse mit der ausitierten Lösung. Dazu wurde diese unter Zusatz von 20 ml konz. Salpetersäure eingedampft. Dabei entweichen Brom und NOCl. Die fast zur Trockene eingeeigte Lösung wurde dann nochmal mit 10 ml konz. Salpetersäure aufgenommen und am Wasserbad auf ein Volumen von etwa 2 ml gebracht. Nach Zusatz von 10 ml Wasser erfolgte im Anschluß daran die Bestimmung nach v. Lorenz.

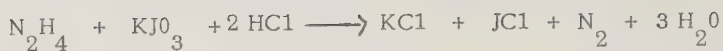
2.) Hydrazinstickstoff

Hydrazinstickstoff wird in allen Fällen, in denen keine Phenylgruppen anwe-send sind, bromatometrisch nach dem Verfahren von Kolthoff ²²⁾ bestimmt. Die Reaktion läuft nach folgender Gleichung ab:



Im Falle der Hydrazidophosphate wurden diese mit 10 ml konz. Salzsäure und 15 ml Wasser 10 Minuten am Wasserbad erwärmt. Nach Zusatz von etwa 1 g KBr und 3 Tropfen Indigokarminlösung erfolgte die Titration mit n/10 KBrO₃-Lösung bis zur beginnenden Gelbfärbung. Diese Lösung wird anschließend eingeeigt und zur P-Bestimmung verwendet. Für die Hydrazidothiophosphate wiegt man die Probe in eine Kasserolle ein, löst sie in 20 ml Wasser und fügt 5 ml 5 %ige Salzsäure zu. Dann erwärmt man etwa 90 Minuten am Wasserbad. Nach jeweils 1/2 Stunde werden 5 ml Salzsäure zugegeben und abgedunstetes Wasser nach Bedarf ergänzt. Bei dieser Behandlung verflüchtigt sich Schwefel als Schwefelwasserstoff. Nach dem Ansäuern mit 10 ml konz. Salzsäure erfolgt die Titration wie oben. Da bei diesem Verfahren Spuren kolloider Schwefel ausgeschieden werden, sind die Resultate etwas zu hoch.

Die Phenylester und Phenyl-hydrazidophosphate lassen sich bromatometrisch nicht analysieren. Hier wurde die Hydrazinstickstoffbestimmung nach der Jodatmethode ²³⁾ vorgenommen. Dieser liegt folgende Reaktionsgleichung zugrunde:



Zur Analyse der Phenyl-hydrazidophosphorverbindungen wurden diese in einen Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen eingewogen und vor Beginn der Analyse mit 30 ml konz. Salzsäure 15 Minuten stehen gelassen.

War außerdem noch Schwefel vorhanden, oder lagen die Acetonhydrazone vor, so erfolgte die Stickstoffbestimmung nach Dumas (ausgeführt von Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach).

3.) Schwefel

Schwefel wurde in allen Fällen zu Sulfat oxydiert und gravimetrisch als BaSO_4 bestimmt.

Bei den Estern und Phenoxy-thiophosphoryl-acetonhydrazonen erfolgte der Aufschluß nach Wurzschnitt ²¹⁾.

Auf nassem Wege geschah die Oxydation der Hydrazido-monothiophosphate nach folgender Arbeitsweise:

Man wiegt die Probe in ein Becherglas ein, löst in 5 ml Wasser auf und fügt 2 g KBr zu. Dann übergießt man mit 15 ml konz. Salpetersäure und erwärmt vorsichtig auf dem Wasserbad. Das sich entwickelnde Brom und die Salpetersäure oxydieren den Schwefel sofort zu Sulfat. Daraufhin dampft man vorsichtig zur Trockene ein, nimmt 2 mal mit 20 ml konz. Salzsäure auf und verdampft die Flüssigkeit jedesmal am Wasserbad. Dadurch werden Nitrate zerstört und man kann durch Zugabe von 30 ml Wasser und 10 ml 10 %iger Salzsäure die Fällung und Bestimmung als Bariumsulfat wie üblich vornehmen.

4.) Alkalimetalle

Die Alkalimetalle Natrium bzw. Kalium wurden als Sulfate gravimetrisch bestimmt. Die Abtrennung von der Phosphorsäure geschah durch einen Kationenaustauscher des Typs Dowex 50 bzw. Lewatit S 100.

5.) Kohlenstoff

Eine quantitative C-H Bestimmung erfolgte nur bei solchen Verbindungen, bei denen von keinem bekannten Ester ausgegangen worden ist, z. B. beim Phos-

phoryl-triacetonhydrazon. Die Analyse wurde von Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach, ausgeführt.

Bei allen anderen Verbindungen erfolgte ein Kohlenstoffnachweis qualitativ. Zudem brennen diese (auch die betreffenden Salze, wenn man sie in die Bunsenbrennerflamme hält) mit rußender Flamme.

6.) Zur Papierelektrophorese

Die Papierelektrophorese wurde in einer Kammer nach Graßmann und Hannig²⁴⁾ vorgenommen. Als Papier diente Whatman Nr. 1, die Pufferlösung pH=7 bestand aus dem Veronalpuffer nach Michaelis²⁵⁾. Sonst wurde bei der Ausführung der Elektrophorese nach Frieser²⁶⁾ verfahren.

7.) Zur Papierchromatographie

Alle papierchromatographischen Arbeiten wurden nach der aufsteigenden Methode ausgeführt. Als Laufmittel diente dasjenige von Biberacher¹²⁾, als Papier wurde die Sorte Schleicher und Schüll, 2040a (ausgewaschen) verwendet.

C. ZUSAMMENFASSUNG

1.) Die folgenden neuen Monohydrazidverbindungen der Phosphorsäure und Thiophosphorsäure wurden hergestellt:

- I. Natrium-monophenyl-monohydrazidophosphat $\text{Na} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{O} \text{P} \text{O} \text{N}_2\text{H}_3 \right]$
- II. Kalium-monophenyl-monohydrazidophosphat $\text{K} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{O} \text{P} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$
- III. Monohydrazidophosphorsäuredibenzylester $(\text{C}_7\text{H}_7 \text{O})_2 \text{P} \text{O} \text{N}_2\text{H}_3$
- IV. Natrium-monobenzyl-monohydrazidophosphat $\text{Na} \left[\text{C}_7\text{H}_7 \text{O} \text{P} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$
- V. Kalium-monobenzyl-monohydrazidophosphat $\text{K} \left[\text{C}_7\text{H}_7 \text{O} \text{P} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$
- VI. Monobenzyl-monohydrazidophosphorsäure $\text{H} \left[\text{C}_7\text{H}_7 \text{O} \text{P} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$
- VII. Dinatriummonohydrazidophosphat
(Monohydrat) $\text{Na}_2 \text{P} \text{O}_3 (\text{N}_2\text{H}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
- VIII. Monohydrazido-monothiophosphorsäure-
diphenylester $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{O})_2 \text{PS} (-\text{N}_2\text{H}_3)$
- IX. Dinatrium-monohydrazido-monothiophosphat $\text{Na}_2 \text{P} \text{O}_2 \text{S} (\text{N}_2\text{H}_3)$

Eine Verbesserung der Darstellung wurde in dieser Verbindungsgruppe bei der bereits bekannten freien Phenylmonohydrazidophosphorsäure $\text{H} \left[\text{C}_6\text{H}_5 \text{O} \text{P} \text{O}_2 (\text{N}_2\text{H}_3) \right]$ erreicht.

2.) Monohydrazidophosphorsäurediphenylester verliert bei längerer Lagerung bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine Phenylgruppe durch Hydrolyse. Dabei bildet sich in geringer Menge Phenol und freie Phenyl-monohydrazidophosphorsäure.

3.) In der Reihe der Dihydrazido-phosphate und Dihydrazidomonothio-phosphate wurden neu dargestellt:

X. Natriumdihydrazidophosphat $\text{NaP} \text{O}_2 (\text{N}_2 \text{H}_3)_2$

XI. Natrium-dihydrazido-monothiophosphat $\text{NaPOS} (\text{N}_2 \text{H}_3)_2$

XII. Kalium-dihydrazido-monothiophosphat $\text{KPOS} (\text{N}_2 \text{H}_3)_2$

Gleichzeitig mit anderen Autoren, jedoch davon unabhängig, wurde auf einem etwas anderem Weg der

XIII. Dihydrazidophosphorsäurephenylester $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O-P} (\text{N}_2 \text{H}_3)_2$ gewonnen.

Bei Gegenwart von Feuchtigkeit verliert dieser die Phenylgruppe nach einiger Zeit durch Hydrolyse. Die gebildete Dihydrazidophosphorsäure kann nicht gefaßt werden, da sie zu zersetzlich ist. Die Darstellungsweise des bekannten Dihydrazido-monothiophosphorsäurephenylesters $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O-PS} (\text{N}_2 \text{H}_3)_2$ konnte verbessert werden.

4.) In der Reihe der Trihydrazido-phosphorverbindungen wurde das

XIV. Phosphoryltrihydrazid $\text{O=P} (\text{N}_2 \text{H}_3)_3$ gewonnen.

Dagegen mißlang die Präparation des analogen Thiophosphoryltrihydrazids.

5.) In der Reihe der Amidothiophosphate fehlten bisher die Monoamidomonothiophosphate. Es wurde erstmals das

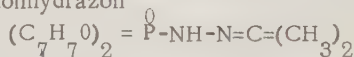
XV. Natriummonoamido-monothiophosphat $\text{Na}_2 \text{P} \text{O}_2 \text{S} (\text{NH}_2)$ erhalten.

6.) Es wurde gezeigt, daß Phosphorhalogenide mit Hydrazin bei milden Reaktionsbedingungen nur einseitig unter Bildung der Hydrazido-phosphorverbindungen reagieren. Daher unterscheiden sich Phosphorhalogenide in Bezug auf Hydrazin in der Reaktionsfähigkeit stark von den Siliziumhalogeniden. Jene reagieren bei erhöhter Temperatur und besonders in Gegenwart von Pyridin, welches als HCl-Acceptor im Falle der Chloride wirkt, mit Hydrazidophosphorsäureestern weiter unter Bildung der N, N'Bis-Hydrazidophosphorsäureestern

doch kristallisieren nur wenige, so der N, N'-Bis-Hydrazidophosphorsäure-diphenylester.

7.) Alle Hydrazidophosphorsäurederivate, die in organischen Lösungsmitteln löslich sind, oder wenigstens deren Hydrazone löslich sind, bilden mit organischen Carbonylverbindungen wie Aldehyden und Ketonen die entsprechenden Hydrazone. In dieser Arbeit wurde bei den neu hergestellten Estern der Hydrazidophosphorsäuren durch Reaktion mit Aceton das Vorliegen der Gruppierung -NH-NH₂ bewiesen. Dabei wurden folgende Verbindungen neu erhalten:

XVI. Dibenzoxo-phosphoryl-acetonhydrazon



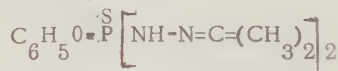
XVII. Diphenoxo-thiophosphoryl-acetonhydrazon



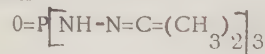
XVIII. Phenoxy-phosphoryl-di-acetonhydrazon



XIX. Phenoxy-thiophosphoryl-di-acetonhydrazon



XX. Phosphoryl-tri-acetonhydrazon



8.) Die basische Natur der Hydrazidogruppe bei den Hydrazidophosphaten konnte durch die Darstellung des Phosphorsäurediphenylester-

XXI. hydraziniumchlorids $\left[(C_6H_5O)_2 P O N_2 H_4 \right] Cl$ bestätigt

werden. Die Verbindung wurde in dieser Arbeit erstmals präparativ dargestellt.

9.) Wasserfreie Hydrazidophosphate kondensieren bei höherer Temperatur unter Abspaltung von Hydrazin, wobei im Falle des Dihydrazidophosphates kondensierte Poly-N, N'-Bis-Hydrazidophosphate entstehen. Die einzelnen Glieder und deren Kettenlänge konnten noch nicht untersucht werden. Bei Temperaturen über 200° C entstehen hydrazinarme, in Wasser kaum mehr lösliche Verbindungen.

10.) Die Hydrazidophosphate wurden hinsichtlich ihrer Eigenschaften mit den entsprechenden Amidophosphaten verglichen. Äußerlich unterscheiden sie sich wenig, wenn man von den reduzierenden Eigenschaften ersterer absieht. Die Hydrazidgruppe ist hydrolytischen Einflüssen gegenüber nicht so beständig wie die Amidogruppe der Amidophosphate, sowohl im alkalischen als auch sauren Bereich. Freie Hydrazidophosphorsäuren sind mit Ausnahme der Estersäuren der Monohydrazidophosphorsäure nicht darzustellen.

11.) Umsetzungen der Hydrazido-phosphorsäureester und des Phosphoryltri-hydrazids mit Aldehyden und Diketonen sollen erst anschließend ausgeführt werden.

D. LITERATUR

- 1.) R. Klement u. G. Biberacher,
Z. anorg. allg. Chem. 283, 246 (1956; 285, 88 (1956).
- 2.) N.H. Stokes, J. Amer. Chem. Soc. 15, 198 (1893).
- 3.) N.H. Stokes, J. Amer. Chem. Soc. 16, 123 (1894).
- 4.) R. Klement u. O. Koch, Chem. Ber. 87, 333 (1954).
- 5.) O. Koch, Dissertation Univ. München, 1953.
- 6.) F. Ephraim u. M. Sackheim,
Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 3416 (1911).
- 7.) H. Bär, Diplomarbeit, Univ. München 1956.
- 8.) M. Becke-Goehring u. K. Niedenzu, Chem. Ber. 89, 1771 (1956).
- 9.) H. Bock, Z. anorg. allg. Chem. 293, 264 (1958).
- 10.) L.F. Audrieth, R. Gher jr. u. W. Channing Smith
J. org. Chemistry 20, 1289 (1955).
- 11.) a) M. Becke-Goehring u. J. Sambeth, Angew. Chem. 70, 594 (1958).
b) J. Sambeth, Dissertation Univ. Heidelberg, 1958.
- 12.) G. Biberacher, Z. anorg. allg. Chem. 285, 88 (1956).
- 13.) F.R. Atherton, H. T. Openshaw u. A.R. Todd,
J. Chem. Soc. 1945, 382, 660.
- 14.) R. Adams, J. Amer. Chem. Soc. 44, 1397 (1922); 45, 2171 (1923).
- 15.) a) W. Autenrieth u. O. Hildebrand,
Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1100 (1898).
b) E. Noak, Liebigs. Ann. Chem. 218, 91 (1883).
c) R. Anschütz u. W.O. Emery,
Liebigs. Ann. Chem. 239, 310 (1887); 253, 110 (1889).
d) H.B. Gottlieb, J. Amer. Chem. Soc. 54, 748 (1932).
- 16.) W. Strecker u. H. Heuser, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 1364 (1924).
- 17.) H. Behrens, K. Kienzel u. L. Huber, Angew. Chem. 71, 375 (1959).
- 18.) R. Klement u. K.H. Becht, Z. anorg. allg. Chem. 254, 217 (1947).
R. Klement, Z. anorg. allg. Chem. 260, 267 (1949).

- 19.) L. Gattermann, "Die Praxis des Organischen Chemikers",
Berlin, 1952, 34. Auflage, Seite 330.
- 20.) Handbuch der analytischen Chemie, herausgeg. von W. Fresenius und G.
Jander, Teil III, Band V d, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953, Seite 33.
- 21.) B. Wurzschnitt u. H. Zimmermann, Fortschr. chem. Forsch. 1, 485 (1950).
- 22.) I. M. Kolthoff, J. Amer. Chem. Soc. 46, 2011 (1924).
- 23.) L. F. Audrieth u. R. Penneman, Anal. Chem. 20, 1058 (1948).
- 24.) W. Graßmann u. K. Hannig, Z. physiolog. Chem. 290, 1 (1952).
- 25.) D'Ans - Lax, "Taschenbuch für Chemiker und Physiker"
2. Auflage, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1949, Seite 1592 und 1593.
- 26.) H. Frieser, Diplomarbeit, Univ. München 1954.
R. Klement u. H. Frieser, Angew. Chem. 66, 138 (1954).

LEBENS LAUF

Am 12. Juli 1931 wurde ich, Karl Otto Knollmüller, als Sohn des Kellners Otto Knollmüller und seiner Ehefrau Babette, geb. Schwab, in Regensburg geboren.

Nach fünfjährigem Besuch der Volksschule in Mariaort, Kreis Regensburg, trat ich 1942 in die Oberrealschule Regensburg ein, an der ich 1951 die Reifeprüfung ablegte. Mein chemisches Fachstudium begann ich 1951 an der Philosophisch-Theologischen Hochschule in Regensburg, wo ich am 14. Februar 1955 das Diplom-Chemiker-Vorexamen ablegte.

Da mein Vater im Krieg gefallen ist, war ich gezwungen, zwischendurch als Werkstudent tätig zu sein; von 1951 bis 1953 als Aushilfsschaffner bei der Städtischen Straßenbahn Regensburg und in den Semesterferien 1955 als Hilfsarbeiter bei der Badischen Anilin und Sodafabrik, Ludwigshafen.

Seit dem Wintersemester 1956/57 bin ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München eingeschrieben, wo ich am 30. November 1956 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung ablegte. Von Januar 1957 bis Januar 1958 führte ich meine Diplomarbeit, von Februar 1958 bis Juli 1959 meine Doktorarbeit, jeweils unter Leitung von Herrn Professor Dr. R. Klement durch.

